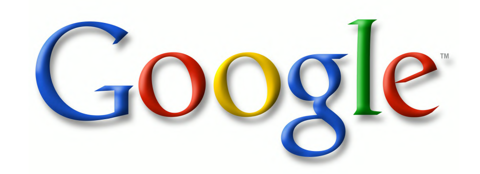

Google


867
YC 68385

DIE FORTSCHRITTE

IN DER

METALLURGISCHEN PROBIRKUNST

IN DEN JAHREN 1882 BIS 1887.

VON

BRUNO KERL,

PROFESSOR AN DER KÖNIGLICHEN BERGAKADEMIE UND MITGLIEDE DER KÖNIGLICH PREUSSISCHEN TECHNISCHEN DEPUTATION FÜR GEWERBE IN BERLIN.

SUPPLEMENT

ZUR

II. AUFLAGE DER „METALLURGISCHEN PROBIRKUNST“.

MIT 28 HOLZSCHNITTEN.

LEIPZIG.

VERLAG VON ARTHUR FELIX.

1887.

Vorwort.

Die vorliegenden „Fortschritte" sollen eine Ergänzung zu meiner im Jahre 1882 bei der Verlagsbuchhandlung Arthur Felix in Leipzig erschienenen „Metallurgischen Probirkunst" bilden und die hauptsächlichsten Neuerungen zur Darstellung bringen, welche seit jener Zeit im Probirwesen gemacht worden. Die Mittheilungen sind theils Fachblättern entnommen, theils gründen sie sich auf im Probirlaboratorium der Bergakademie zu Berlin angestellte Untersuchungen, bei denen der erfahrungsreiche Assistent Herr O. Pufahl besonders thätig gewesen ist.

Wenngleich bei Abfassung der Schrift das Bestreben dahin ging, die Fortschritte möglichst nur auf das Gebiet der metallurgischen Probirkunst zu beschränken, so haben sich doch nicht immer kleine Streifzüge auf das allgemeine Feld der analytischen Chemie vermeiden lassen, unter andern nicht bei den Eisenproben.

Herrn Dr. Robert Muencke hier, welcher sich um die Herstellung praktischer Apparate und Geräthschaften für chemische und Probirlaboratorien vielfach verdient gemacht hat, danke ich für Ueberlassung von Holzschnitten zu dieser Schrift verbindlichst.

Die im Texte in Klammern befindlichen Zahlen dienen zum Hinweis auf die Seiten der oben erwähnten „Metallurgischen Probirkunst."

Berlin, im August 1887.

B. Kerl.



Inhaltsverzeichniss.

III. Abschnitt.

Probirgefässe.

1. Capitel.

Gefässe für trockene Proben.

2. Capitel.

Gefässe für nasse Proben.

IV. Abschnitt.

Instrumente und Geräthschaften.

V. Abschnitt.

Probirreagentien.

Specieller Theil.

I. Blei.

II. Kupfer.

III. Nickel und Kobalt.

IV. Silber.

V. Gold.

VI. Platin.

VII. Eisen.

VIII. Kobalt.

s. Nickel.

IX. Zink.

X. Zinn.

XI. Wismuth.

XII. Quecksilber.

XIII. Antimon.

XIV. Arsen.

XV. Schwefel.

XVI. Mangan.

XVII. Chrom.

XVIII. Uran.

XIV. Brennmaterialien.

Nachträge.

I. Gefässe etc.

II. Kupfer.

IV. Silber.

X. Zinn.

XIV. Arsen.



Literatur (S. 4.)*)

Zum Studium der Probirkunst und ihrer Hülfswissenschaften empfehlen sich unter anderen folgende neuere Werke:

1. **Probirkunst.**

Aaron, Assaying. St. Francisco 1884.

Balling, Fortschritte im Probirwesen. (Umfassend die Jahre 1879—1886.) Berlin 1887.

Baylon, the Assay and Analysis of Iron and Steel, Iron-Ores and Fuel. London 1884.

Brown, Manual of Assaying Gold-, Silver-, Copper- and Lead-Ores. 2. Ed. Chicago 1886.

Jüptner v. Jonstorff, prakt. Handbuch für Eisenhütten-Chemiker. Wien 1885.

Kerl, Manual of Assaying. Instructions in the Examination of Ores and Smelting and other artificial Products by dry and wet Methode. Translated by Williams Brannt. Philadelphia.

Ledebur, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien. 2. Aufl. Braunschweig 1885.

Sherrad, Iron Analysis Record. New York 1887.

2. **Analytische Chemie.**

Blas, Traité élémentaire de chimie analytique. Louvain 1886.

Blas, Application de l'électrolyse. Louvain.

Classen, Handbuch der analytischen Chemie. 3. Aufl. Stuttgart 1885. (1. Thl. qualit. Analyse, 2. Thl. quantit. Analyse in Beispielen.)

Classen, quantitative chemische Analyse durch Elektrolyse. 2. Aufl. Berlin 1886.

Fresenius, quantit. chem. Analyse. 6. Aufl. 2 Bde. Braunschweig 1873—1887.

Jahn, die Elektrolyse. Wien 1883.

Medicus, Anleitung zur Gewichtsanalyse. Tübingen 1887.

v. Miller und Kiliani, kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie. München 1884.

Rammelsberg, Leitfaden für die quant. chem. Analyse, besonders der Mineralien und Hüttenproducte, durch Beispiele erläutert. 4. Aufl. Berlin 1886.

Rivot, Docimasie. 2. Vol. 2. Edit. Paris 1886.

3. **Maassanalyse.**

Fleischer, die Titrirmethode. 3. Aufl. Leipzig 1884.

Geisler, Grundriss der pharmaceut. Maassanalyse. Berlin 1884.

Medicus, kurze Anleitung zur Maassanalyse. Tübingen 1883.

---

*) Die in Klammern gesetzten Zahlen bedeuten die Seitenzahlen in der „Metallurgischen Probirkunst".

Mohr, Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode. Neu bearbeitet von Classen. 6. Aufl. Braunschweig 1886.

Rieth, volumetrische Analyse. Hamburg und Leipzig 1883.

Sutton, a systematic Handbook of volumetric Analysis. 5. Edit. London 1886.

Winkler, die Maassanalyse nach neuem titrimetrischen System. Freiberg 1883.

4. Löthrohrprobiren.

Blass, Analyse qualit. par la voie sèche ou analyse au chalumeau. 2. Edit. Louvain 1885.

Bunsen, Flammenreactionen. 2. Aufl. Heidelberg 1886.

Cornwall, Blowpipe Analysis and determinative Mineralogy. New York 1882.

Kerl, Le chalumeau, par Jannettaz. Paris.

Landauer, die Löthrohranalyse. 2. Aufl. Berlin 1881.

Ross, Pyrology or Fire Chemistry. London 1875.

Ross, the Blowpipe in Chemistry, Mineralogy and Geology. London 1884.

5. Gasanalyse.

Eggertz, Compendium der Gasanalyse. Stockholm 1882 (cf. Berg- u. hüttenm. Ztg. 1883, S. 180).

Schellhammer, Construct. von Gasanalysen-Apparaten für die praktische Verwendung in Hüttenwerken und Fabriken. Leipzig 1884.

Winkler, Lehrbuch der technischen Gasanalyse. Freiberg 1885.

Allgemeiner Theil.

I. Abschnitt.

Arbeiten des Probirers.

Probenberechnung.

Allgemeines (S. 7). Behufs Berechnung dokimastischer Proben hat Lowe[1]) ein einfaches Verfahren zur Reduction des englischen Unzengewichtes auf das metrische System angegeben. — Zur Verhütung von Streitigkeiten beim Probiren und der Werthbestimmung der Erze von Leadville sind unter anderen nachstehende Vorschriften[2]) erlassen: Bei Silberproben soll der Gehalt nur in ganzen und halben Unzen angegeben, d. h. alle Bruchtheile über und unter $^1/_2$ Unze sollen fortgelassen werden (1 Unze Silber pro t entspricht fast genau 0,003 Proc.); ein Goldgehalt soll nur in Pennyweights (1 P. = 1,555 g) angegeben und für einen Gehalt von weniger als $^1/_{10}$ Unze pro t (0,0003 Proc.) soll also nichts gezahlt werden; bei Bleiproben sollen Bruchtheile nicht notirt und für einen Gehalt von weniger als 5 Proc. soll nichts bezahlt werden; eine Schiedsprobe ist anzustellen, wenn die Proben von der Controlprobe bei Silber höchstens um 1 Unze (0,003 Proc.), bei Gold um $^1/_{20}$ Unze (0,00015 Proc.) und bei Blei um 1 Proc. abweichen. Vom Probirwerthe des Erzes[3]) wird ein nach der Natur des Erzes (ob kieselig, eisenhaltig, geschwefelt) wechselnder Procentsatz für den Schmelzverlust in Abzug gebracht, so wie auch ein solcher für die Schmelzkosten je nach der Natur und dem Metallgehalte des Erzes. Je grösser der Bleigehalt in oxydischen Erzen, desto niedriger ist der Schmelzkostenabzug. Beträgt ersterer zwischen 5 und 20 Proc., so wird das Blei mit 15—45 Cents pro Unit von 20 Pfd. bezahlt; je höher der Gehalt an Blei, desto höher ist der pro Unit bezahlte Preis. Geht der Bleigehalt unter einen bestimmten Satz, so wird derselbe überhaupt nicht bezahlt, auch wenn das Erz reich an Silber ist. Ein Goldgehalt, wenn er $^1/_{10}$ Unze (3,11 g) pro t überschreitet, wird nach dem Satze von 18 Doll. pro Unze bezahlt. — Bei Einlösung der Kupfererze auf den Märkten Englands ist als Basis der Calculation der Werth von 1 t metallischen Kupfers im Erze zuzüglich der schätzungsweise erhobenen Kosten mit Einschluss des

Probirvorschriften.

Englischer Kupfererzhandel.

---

1) Eng. and Min. Journ. v. 11. Febr. 1882; B. u. h. Ztg. 1882, S. 532. 2) Eng. and Min. Journ. 1883, Vol. 36, Nr. 17; B. u. h. Ztg. 1884, S. 236. 3) B. u. h. Ztg. 1886, S. 69.

Hüttengewinnes festgesetzt und wird Standard (Normalpreis) genannt. Ueber die complicirte Berechnungsweise hat Oberbergrath Ernst[1]) ausführliche und recht verständliche Angaben gemacht.

---

1. Kapitel.

Mechanische Arbeiten des Probirers.

Probenehmen und Zurichten des Probirgutes[2]) (S. 9). a) Mit

Erze. Bleierzen (S. 10) werden Verjüngungsproben u. a. in Leadville[3]) in der Weise hergestellt, dass man beim Abladen jede zehnte Schaufel in einen Schiebkarren wirft, die genommene Probemasse auf der Probirflur ausbreitet und sandige Erze direct durcheinanderschaufelt, harte aber zuvor cornische Walzen passiren lässt. Nach gänzlicher Durchmengung wird das Erz wiederholt geviertelt, bis man eine passende Probe zum Trocknen erhält, die man nach dem Trocknen zerkleinert, mischt und eine bestimmte Menge mit einem Reiber auf der Scheideplatte feinreibt, bis dieselbe durch ein Sieb mit 70—80 Maschen auf den Längszoll (25,4 mm) geht. Die Probe wird dann in 3 Theile getheilt, von denen einer auf der Hütte, der zweite auf der Grube oder von einem öffentlichen Probirer untersucht wird, während der dritte für eine Schiedsprobe aufbewahrt bleibt. — Von Kupfererzen wird in Amerika[4]) eine Kreuzungsprobe genommen, oder man zieht von anderen Erzen in bestimmten Intervallen Proben aus dem Pochtrog, oder nimmt immer die zehnte Schaufel voll als Probe, oder wirft Alles über eine schmale Theilschaufel (Fig. 2), welche von dem Inhalt einer jeden Schaufel einen Theil auffängt, wobei aber leicht die etwas gröberen Partien weiter fortgeworfen werden, als die feineren. — Auf deutschen Hütten wird von Cementkupfer aus Riotintokiesen von einem Posten jedesmal der zehnte Sack auf einen Haufen gestürzt, dieser umgeschaufelt, durch Halbiren verjüngt und das Kupfer auf galvanischem Wege bestimmt, nachdem wohl vorher Arsen und Antimon abgeschieden. — In der

Krätzen. Fadé'schen Krätzfabrik werden Goldsilberkrätzen[5]) in der Weise behandelt, dass man metallische Abfälle (Schnitzeln und Feilspäne der Legirungen) im Tiegel einschmilzt und die erhaltenen Barren auf Gold und Silber probirt. Andere weniger metallische und weniger werthvolle Krätzen (gebrauchte Tiegel, Abfälle vom Schleifen und Poliren der Waaren, Kehricht aus den Werkstätten u. s. w.) werden in einem Flammofen geglüht, unter einem Kollergang zerkleinert, in einem Cylindersieb die gröberen Theile (Kupfer-, Messing-, Zink-, Blei- und Eisendrähte) neben gröberen Körnern von Edelmetall abgesondert, nach Ausziehung des Eisens mittelst Magneten im Tiegel eingeschmolzen und die erfolgenden Barren probirt. Das Siebfeine, weitaus der grösste Theil, wird nach sorgfältiger Mischung auf Gold und Silber probirt. Arme,

---

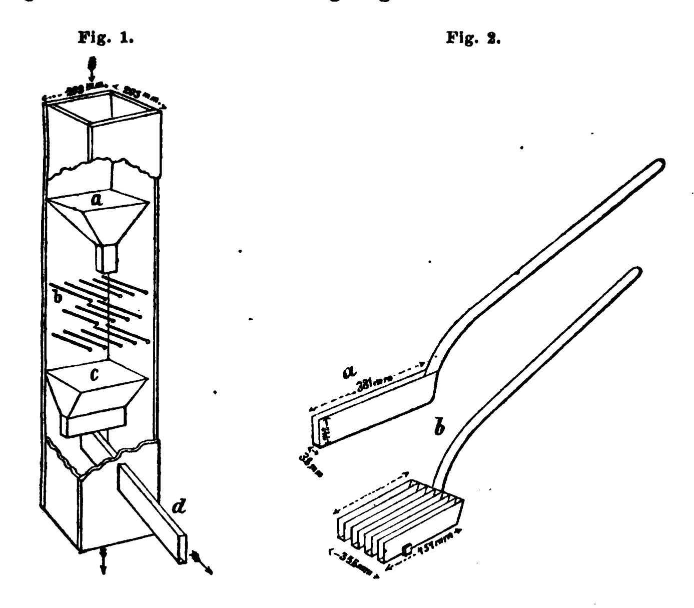
1) Beilage zur Oesterr. Ztschr. f. Berg- und Hüttenwesen. Vereinsmittheilungen Nr. 2 vom 26. Febr. 1887. B. u. h. Ztg. 1887, S. 181. 2) Taxen f. chem. Analysen, Vorschriften zur Entnahme von Proben, Verpackung u. s. w. in Chem.-Ztg. 1883, Nr. 19. 3) B. u. h. Ztg. 1886, S. 69. 4) Engin. and Min. Journ. 1885, Vol. 39, Nr. 16 u. 17. B. u. h. Ztg. 1882, S. 494 (Theilschaufeln auf Taf. 9, Fig. 16 und 17). 5) Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1886, S. 1007; B. u. h. Ztg. 1886, S. 441 (Görz); 1887, S. 91 (Fadé).

Graphit und Thon enthaltende Gekrätze werden auf Setzmaschinen, Spitzkästen und Kehrherden aufbereitet. In Freiberg dient ebenfalls ein kleiner Flammofen mit Herd aus gewöhnlichen Steinen, drei Oeffnungen an jeder Längsseite und einer Flugstaubkammer über dem Ofen zum Ausglühen von Gekrätz.

Automat. Probenehmer.

Zur Erleichterung und Beschleunigung des Probenehmens wendet man auch automatische Probenehmer an, welche aber feineres Material erfordern, damit der Apparat nicht durch gröbere Stücke verstopft wird. In dem in Colorado angewandten Apparat von Reed[1]) (Fig. 1) wird das mittels Steinbrechers und Walzen zerkleinerte Erz durch eine Separationstrommel mit 8,5 mm im Quadrat Maschenweite von einem gusseisernen Trichter *a* aufgenommen, aus welchem dasselbe durch Roststäbe *b* in einen Trichter *c* gelangt, welcher nach der Gestalt seiner Ausmündung einen schmalen Strom gut gemischten Erzes in die 25,5 mm

Fig. 1. Fig. 2.

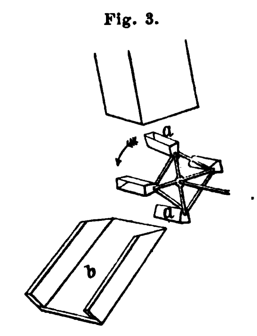


breite, stark geneigte Rinne *d* entlässt, aus welcher beständig $^1/_{10}$ des Stromes Probemehl durch eine Röhre in einen Kasten gelangt, während das Uebrige in einen Sack fällt. Das Probemehl wird auf glatter Sohle aufgestürzt und derart über den Kegel gemengt, dass man jede Schaufel voll über die andere stürzt, wobei sich ein Kegel bildet, und über dessen Spitze den Schaufelinhalt entleert, so dass das Ausgeschüttete über der Mantelfläche des Kegels möglichst gleichmässig hinabrutscht. Das Material wird dann schaufelweise über eine Theilschaufel (Fig. 2 *b*) geworfen und der darin aufgefangene ungefähre zehnte Theil der Hauptprobe abwechselnd in zwei Haufen aufgestürzt, deren jeden man durch einen Schnitt theilt. Die beiden Proben werden dann abermals über die Theilschaufel geworfen und diese Procedur wiederholt, bis jede Probe etwa 10 Pfd.

1) The School of Mines Quarterly, Mai 1882; B. u. h. Ztg. 1882, S. 494.

(4,536 kg) wiegt. Die Proben werden alsdann in einem kaffeemühlenähnlichen Pulverisator bis zur Grösse groben Sandes gemahlen, durch Hin- und Herrollen auf einem Wachstuche gemengt, mittels einer kleineren Theilschaufel (Fig. 2*a*) aus Weissblech mit tieferen und breiteren Spalten auf etwa 2 Pfd. (0,907 kg) vermindert, auf einer Frictionsscheibe gemahlen, durch ein 20maschiges Sieb geschlagen, die Probe durch weiteres Ausstechen mit einem feineren Theiler von 12,7 mm Spaltweite auf $^3/_4$ Pfd. (0,453 kg) vermindert, die Masse auf einer Frictionsscheibe gemahlen und durch ein 80maschiges Sieb geschlagen. Sodann werden beide Proben auf Glanzpapier durcheinander gemengt und jede in 3 Theile getheilt zur Probe, Gegenprobe und Schiedsprobe. — Ein zu Georgetown[1]) üblicher Apparat (Fig. 3) besteht aus 4 Bechern *a*, welche sich langsam unter dem in einer Lutte herabfallenden Erzstrom bewegen und ihren Inhalt in einen seitlichen Behälter *b* oder in einen verschlossenen Raum entleeren. Eine ähnliche Vorrichtung befindet sich auf Emser Hütte. — In Idria ist für Queksilbererze ein automatischer Probenehmer über den Kegel in Anwendung.

Fig. 3.



Legirungen.

b) Von Metalllegirungen (S. 12) geben Aushiebproben[2]) um so zuverlässigere Resultate, je homogener erstere zusammengesetzt sind. Goldbarren mit 900 Taus. Feingehalt, sowie Silberkupferlegirungen mit 719 Taus. Silber ($Ag_3 + Cu_4$) sind homogen. Bei höherem Feingehalte werden sie nach der Mitte hin reicher (z. B. 3 Ag und 1 Cu, am meisten bei 900 Taus. Feine), bei niedrigerem an den Seiten (z. B. bei 1 Ag und 2 Cu, auch bei 1 Ag und 1 Cu). — Werkblei[3]) ist um so ungleichmässiger in der Zusammensetzung, je grösser der Gehalt an Antimon, Arsen und Kupfer. Der Gehalt an Gold und Silber ist im unteren Theil erheblich höher als im oberen. In einem Werkblei ergab z. B. der kupferreichere, spröde Obertheil des Barrens 25 Proc. Gold weniger, als der zähere Theil des Bodens. In einem in der New Yorker Münze probirten Zain enthielt die obere Partie 2,55 Unzen Gold und 190 Unzen Silber, die Mitte 3,55 Unzen Gold und der unterste Theil 3,28 Unzen Gold und 224 Unzen Silber in der Tonne. Aushiebproben geben deshalb keine genauen Proberesultate, namentlich wenn man die genommenen Probespäne zusammenschmilzt, wobei sich Krätze bildet. Als das zuverlässigste Verfahren gilt auf amerikanischen Hütten dasjenige, wobei mittels eines Locheisens (Pfriemenbohrers) der Barren diagonal mehrmals, etwa 4 mal ganz durchbohrt, von jeder der 4 Proben eine Probirtonne (29,166 g) abgewogen, für sich abgetrieben und aus sämmtlichen Proben das arithmetische Mittel genommen wird. — Auch nimmt man wohl aus einem Zain einen mehr breiten als hohen Ausschnitt, walzt denselben dünn aus, zerschneidet die Folie in kleine Stücke und mengt dieselben gut zusammen.

1) B. u. h. Ztg. 1882, S. 495. 2) B. u. h. Ztg. 1880, S. 52 (Danert); Schlösser, Münztechnik, Hannover 1884, S. 118; Engin. and Min. Journ. 1886, Vol. 41, Nr. 1 (Dougherty). 3) B. u. h. Ztg. 1883, S. 139, 487; 1886, S. 174.; 1887, S. 200 (Torrey).

2. Kapitel.

Chemische Arbeiten des Probirers.

Glühen und Schmelzen.

Trockenes Aufschliessen von Substanzen[1]) (S. 30, 38). Zum Aufschliessen von Silicaten empfiehlt Hempel Bleioxyd, Stolba Glühen mit kohlensaurem Natrium, dann Zusatz von Kochsalz bis zum dünnen Fluss, oder Mengen der Probe mit 3 Thln. Fluornatrium, Bedecken mit 12 Thln. saurem kohlensauren Kalium oder Kochsalz. Beim Aufschliessen mit kohlensauren Alkalien erleiden Platintiegel[2]) einen Verlust. Nach Stolba lassen sich Nickeltiegel[3]) zum Schmelzen von Aetzalkalien und Nitraten anwenden, werden auch nicht von Blei oder Bleioxyd und Salmiak in der Hitze angegriffen. Es dürfen aber die Tiegel nicht mit Holzkohlen, Koks oder der leuchtenden Gasflamme in Berührung kommen. Dreiecke aus Nickeldraht werden alsbald spröde, wenn das Nickel Magnesium enthält und dieses bei Anwendung hoher Glühetemperatur ausgetrieben wird. Tiegel.

Behandeln mit Säuren u. s. w.

Arbeiten auf nassem Wege (S. 36). Zur Zersetzung von Schwefelmetallen durch Säuren[4]) eignet sich nach Lunge für die Aufschliessung von Schwefelkies und kiesigen Erzen am besten Salpetersäure von nicht über 1,42 spec. Gew. unter Zusatz von $^1/_8$ Vol. Salzsäure zur Vermeidung einer Schwefelausscheidung, für Zinkblende ein Gemisch von 3 Thln. Salzsäure und 1 Thl. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. — Brand[5]) zersetzt Antimon-, Arsen- und Schwefelmetalle in einem, mit Salzsäure enthaltendem Absorptionsapparate verbundenen Glasrohre im Porzellanschiffchen, hinter welchem nach Franke's Verfahren mit Brom gesättigte Kieselguhrcylinder liegen, wobei die Röhre hinter letzteren durch Gyps und einen Pfropfen verschlossen ist. Die Stelle des Rohres, wo die Cylinder liegen, wird erhitzt. — Abdampfschalen (S. 41) aus emaillirtem Gusseisen[6]) aus Lyon sind u. a. von Warmbrunn und Quilitz in Berlin zu beziehen. Nickel- oder nickelplattirte Gefässe[7]) werden von den meisten verdünnten, auch organischen Säuren angegriffen, namentlich bei längerer Einwirkung und bei Luftzutritt, nicht aber von concentrirter Schwefelsäure. — Filtrirpapier[8]) (S. 41) von Schleicher und Schüll in Düren, mit Salzsäure und Fluorwasserstoffsäure ausgelaugt, enthält als Filter von $5^1/_2$ cm Durchm. nur 0,00004 g, von 15 cm Durchm. 0,00025 g Asche. Eine derartige Behandlung des Filtrirpapiers ist zuerst von Finkener in dem chemischen Laboratorium der Berliner Bergakademie vor mehr als 15 Jahren bei Gesteinsanalysen in Anwendung gebracht. — Ein zweckmässiger Apparat zum continuirlichen Auswaschen von Filtern ist von Wahl[9]) mitgetheilt. — Zum Glühen von Niederschlägen bei höherer Temperatur (S. 44) empfehlen sich die Sonnenschein'schen Gasgebläselampen (Fig. 4), sowie Muencke's Patentgaslampe[10]) (Fig. 5). Gefässe, u. s. w.

---

1) Fresen. Ztschr. 20, 496 (Hempel); 25, 378 (Stolba); Dingl. Journ. 189, 323. 2) Fresen. Ztschr. 18, 569. Thalliumhaltiges Platin in Chem.-Ztg. Repert. 1887, S. 144. 3) Chem.-Ztg. 1885, Nr. 38; B. u. h. Ztg. 1885, S. 291 (Stolba); 1883, S. 563 (Mermet); 1887, S. 167 (Dagger). 4) Dingl. Journ. 246, 280 (Lunge); Rammelsberg, quant. Analyse 1886, S. 80. 5) Fresen. Ztschr. 1887, S. 222. 6) Industr.-Bl. 1882, Nr. 19. 7) Dingl. Journ. 249, 515 (Birnbaum); Chem.-Ztg. 1885, Nr. 38; B. u. h. Ztg. 1883, S. 124, 597; 1885, S. 291. 8) B. u. h. Ztg. 1883, S. 273. — Faltenfilter u. continuirlicher Auswaschapparat in Chem.-Ztg. 1881, Nr. 50. 9) Chem.-Ztg. 1887, S. 4; Dingl. Journ. 264, 84. 10) Dingl. Journ. 225, 83.

Elektrolyse.

Die elektrolytische Bestimmung[1]) (S. 118) eines Metalles erfordert die Abwesenheit anderer, gleichzeitig mitfällbarer Metalle, saure oder alkalische Beschaffenheit der Lösung und ersteren Falles gewisse Säuren, sowie eine bestimmte Stromstärke. Zur Ermittelung der letzteren[2]) bedient man sich eines Voltameters (Fig. 6) oder eines Galvanometers (Fig. 7), einer Tangentenboussole (S. 118). Dem elektrolytischen Gesetze gemäss stehen die durch den nämlichen Strom in gleichen Zeiten abgeschiedenen Substanzen in dem Verhältniss ihrer Aequivalente, wonach u. a. $H_2O = CuSO_4 = 2\,AgNO_3$ gleichzeitig zer-

Fig. 4.

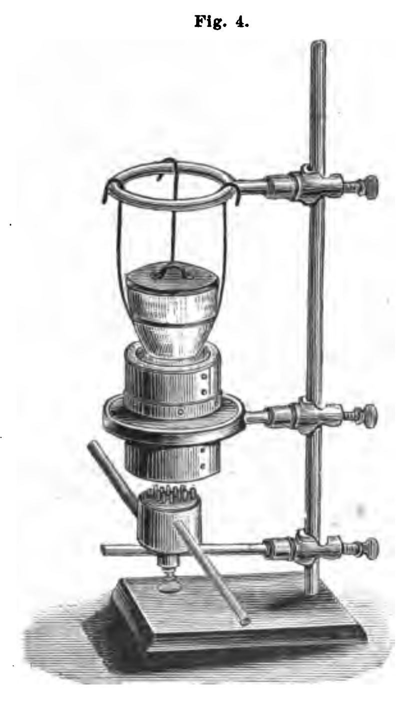
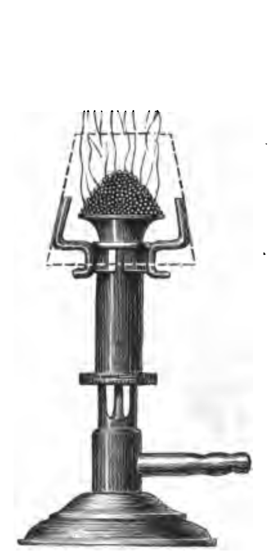


Fig. 5.



setzt oder $2\,H = Cu = 2\,Ag$ im Gewichtsverhältnisse von 2 : 634 : 216 abgeschieden werden. Danach lässt sich berechnen, dass 100 ccm Knallgas von 0° und 760 mm Druck, entsprechend 53,63 mg Wasser, in gleicher Zeit die Fällung von 188 mg Kupfer und 643,2 mg Silber anzeigen. Die Tangentenboussole muss für den Gebrauch mit dem Voltameter verglichen sein. Es ist dann die Stromstärke = 76,5 : tg v, worin v die Grade der Ablenkung bezeichnet. Ist z. B. v = 54, so würde der Strom im Voltameter 76,5 . tg 54 = 76,5 . 1,376 = 105,26 ccm Knallgas liefern.

In den wichtigen Beiträgen, welche Kiliani über die elektrolytische Metallscheidung im Grossen geliefert hat, ist Manches enthalten, was auch bei elektrolytischen Proben zur Anwendung kommen kann.

---

1) Rammelsberg, quant. Analyse 1886, S. 61; B. u. h. Ztg. 1883, S. 235, 375; 1885, S. 249 (Kiliani). Fresen. Ztschr. 1885, S. 243. 2) Classen, Elektrolyse 1886, S. 39.

Maass-analyse.

Maassanalytische Arbeiten (S. 45)[1]. Cl. Winkler hat versucht, das titrimetrische System dadurch neu zu gestalten, dass als Einheit nicht das Gewicht des einfachen, sondern dasjenige des doppelten Wasserstoffatoms (Molekulargewicht) zu Grunde gelegt wird, wodurch die störende Halbirung vieler Atom- und Molekulargewichte vermieden werden soll. Derselbe hat sich jedoch später auf den Einspruch von Fresenius und Tollens für die Beibehaltung des Mohr'schen Systems ausgesprochen, wonach Normallösungen in 1 l diejenige Quantität der betreffenden Substanz in g enthalten, welche für sich oder durch ihren Wirkungswerth in der betreffenden Reaction 1 Mol. oder 36,5 g Cl H äquivalent ist. Marx legt dem System die Beziehung des Reagens zu 1 g Wasser-



Fig. 6.

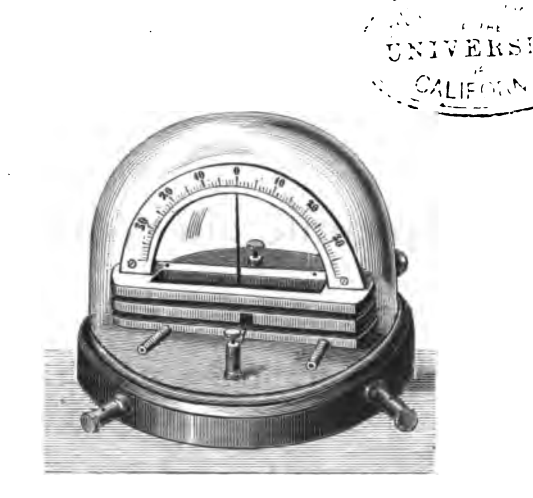


Fig. 7.

stoff zu Grunde. — Eliasberg verwandelt den Schwefel von Schwefelmetallen durch Wasserstoffsuperoxyd in Schwefelsäure, bindet dieselbe an gemessene Natronlauge und titrirt mit Säure das nicht neutralisirte Alkali zurück. — Nach Blunt sind gewisse Titrirflüssigkeiten (Oxalsäure, oxalsaures Ammonium, übermangansaures Kalium, Jodkalium) im Dunkeln und Zinnchlorür gegen Luft geschützt aufzubewahren. — Selbst bei bedeutender Verdünnung der Titrirflüssigkeiten führt deren Ausdehnung zu Ungenauigkeiten, da für dieselben nicht die für die Ausdehnung des Wassers gefundenen Werthe genügen. Schulze hat für 16 Titrirflüssigkeiten das Volumen bei 0—30° ermittelt und für einige derselben Correctionstabellen angegeben. — Zur Urprüfung alkalischer Flüssigkeiten empfiehlt Hampe Oxalsäure, Ulbrich Kaliumtetraoxalat, sowie Lunge als einen der empfindlichsten Indicatoren (S. 45) für Alkalien, Mineralsäuren und viele andere Fälle

Messflüssigkeiten.

Indicatoren.

---

1) Rammelsberg, quant. Analyse 1886, S. 40. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1885, S. 2527; Fresen. Ztschr. 1886, S. 484 (Winkler); 1886, S. 205, 363 (Tollens); 1887, S. 217 (Marx); 1881, S. 555 (Blunt); 1882, S. 167 (Schulze); Chem.-Ztg. 1883, Nr. 6 und 8 (Hampe); 1879, S. 682 (Kretschmer); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1885, S. 3290; Dingl. Journ. 243, 423 (Lunge). Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1886, S. 320 (Eliasberg). Topf, jodometrische Studien in Fresen. Ztschr. 1887, S. 137. Ulbrich, ebendas. S. 350.

Methylorange; weniger empfindlich ist Dimethylamidoazobenzol. Lackmustinctur bereitet Kretschmer durch Ausziehen von käuflichem Lackmus mit kaltem Wasser, Eindampfen mit Sand versetzt zur Trockne, Zusatz von Salzsäure dabei bis zur Rothfärbung, Auslaugen des zerriebenen braunrothen Pulvers erst mit heissem, dann mit kaltem Wasser, Benutzung des zuletzt erscheinenden, schwach weinroth gefärbten Filtrates; Auslaugen des ausgewaschenen und getrockneten Rückstandes mit Wasser und einigen Tropfen Ammoniak, Ansäuern der tiefblau gefärbten Flüssigkeit mit einigen Tropfen sehr verdünnter Schwefelsäure und Neutralisiren derselben. — Nach Jacobsen[1] ist das beste Reagens auf Säuren und Basen, und zwar weit besser als Lackmus und Cucumä, Congopapier, welches bei rother Farbe Säuren intensiv blau färbt, Alkalien wieder roth; Kohlensäure reagirt nicht darauf zum Unterschiede von Lackmuspapier. — Winkler empfiehlt in seiner Maassanalyse S. 26 Phenolphtaleïn, Dimethylanilinorange und Phenacetolin.

II. Abschnitt.

Apparate zur Wärmeerzeugung.[2]

---

1. Kapitel.

Vorrichtungen zur Erzeugung höherer Temperaturen (Probiröfen, S. 50).

Probirapparate.

Allgemeines. R. Schade in Sorau liefert in der Chemikerzeitung 1882, Nr. 54 näher beschriebene compendiöse Probirapparate, als: Petroleumschmelzöfen, Oefen zum Abtreiben von Werkblei, sowie Vorrichtungen für die Gay-Lussac'sche Silberprobe, Streichnadeln u. s. w. — Zur Bestimmung höherer Temperaturen, zur Ermittelung des Verhaltens feuerfester Thone in denselben u. s. w. liefert die Versuchsanstalt der Königlichen Porzellanmanufactur in Charlottenburg Seger'sche Probekegel[3] von verschiedenem Grade der Feuerbeständigkeit, und fertigt der Schlossermeister Th. Issem in Berlin (Rügenerstrasse 34) die zur Prüfung der Thone u. s. w. erforderlichen Deville'schen Oefen[4] (S. 77) an.

Kegelpyroskope.

A. **Muffelöfen,** und zwar

Koks-Muffelöfen.

1) Muffelöfen für verkohltes Brennmaterial (S. 51). Prof. Dr. Weeren hat in dem Probirlaboratorium der Berliner Technischen Hochschule in Charlottenburg Koksmuffelöfen[5] (Fig. 8—10) er-

---

1) Industr.-Bl. 1887, S. 136, 184. (Das Congopapier ist von E. Merk in Darmstadt und Kahlbaum in Berlin zu beziehen.) 2) Die Apparate und Geräthschaften sind u. a. von Dr. R. Muencke in Berlin NW., Louisenstrasse 58, zu beziehen (siehe dessen Preisverzeichniss über chem. Apparate und Geräthschaften. Berlin 1886). 3) B. u. h. Ztg. 1887, S. 151. 4) B. u. h. Ztg. 1882, S. 223. 5) Im Jahrgange 1887 der B. u. h. Ztg. erscheint eine ausführliche Abhandlung des Prof. Weeren über die Einrichtungen seines Probirlaboratoriums.

Fig. 8.

Fig. 9.

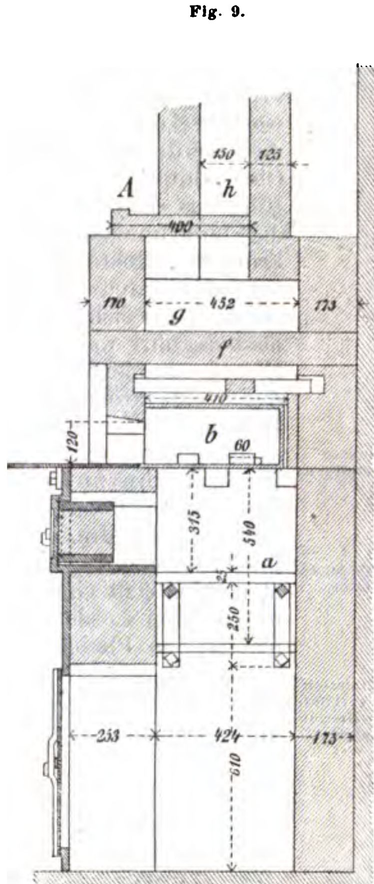


Fig. 10.

richtet, in welchen man hohe, leicht stimmbare Temperaturen erzielen kann. In dem grossen Ofen *A* und dem kleinen *B* steigen die auf dem Roste *a* aus Koks erzeugten Feuergase, nachdem sie die Muffel *b* umspielt haben, durch eine Oeffnung *c* im Muffelgewölbe auf, verbreiten sich dann, das Muffelgewölbe von aussen erhitzend, in dem Zwischenraume *d* und ziehen durch Oeffnungen *e* des äusseren Gewölbes *f* in den Raum *g* und von da in die Esse *h*. Durch Tiefer-

legen des Rostes lassen sich die Oefen auch für Steinkohlenfeuerung einrichten.

Gasmuffelöfen.

2) Muffelöfen für gas- oder dampfförmiges Brennmaterial (S. 60). Die wegen bequemer Luftzuführung sehr empfehlenswerthen Leuchtgasöfen von Issem (s. oben) sind derart eingerichtet, dass das Leuchtgas unterhalb des Bodens des auf einem Gestell ruhenden Ofens durch ein gekrümmtes Eisenrohr in einen hohlen concentrischen Ring aus Eisenblech mit Löchern an der Innenseite desselben tritt, die Luft unterhalb des hohlen Ringes durch im Kreise in dem gekrümmten Rohre angebrachte Oeffnungen zu dem Gase gelangt, ihr Zutritt aber durch einen ebenfalls mit Löchern versehenen massiven Ring (Reiber), der sich über den Oeffnungen in der gekrümmten Röhre drehen lässt, regulirt werden kann. Das durch die Innenöffnungen des hohlen Ringes strahlenförmig ausströmende entzündete Gas gelangt alsdann durch eine kreisförmige Oeffnung im Boden des Ofens unter die Muffel. Derartige Oefen haben sich im Probirlaboratorium der Berliner Bergakademie vorzüglich bewährt. — Muffelöfen mit Benzin- oder Gasolindampfheizung[1]) sind in amerikanischen Bergwerksgegenden, wo Leuchtgas nicht zu Gebote steht, von Hoskins eingeführt und können innerhalb 15 Min. auf die zum Abtreiben erforderliche Temperatur gebracht werden. — Taylor hat einen Hitzeregulator[2]) an Gasmuffelöfen in Gestalt einer durch die Muffel gehenden Platinstange angebracht, durch deren Ausdehnung oder Zusammenziehung unter Anwendung von elektrischen Platincontacten der Gaszutritt regulirt wird.

Benzindampföfen.

Hitzeregulator.

Windofen für verkohltes Brennmaterial.

B. **Zug- oder Windöfen**[3]) (S. 64). Sollen Windöfen gleichzeitig zum Schmelzen im Tiegel auf dem Roste und zum Abtreiben von Werkblei in der im Fuchse stehenden Kapelle angewendet werden, so muss der Schachtdeckel mit einer Oeffnung versehen sein, durch welche Oxydationsluft in den Fuchs zieht. (Belgischer Ofen in dem Berliner Bergakademie-Probirlaboratorium.) — Die Morgan-Crucible Co. in Battersea bei London liefert Fletcher-Piat'sche bewegliche Oefen[4]) für Münzwerkstätten. — Rössler's Gaswindofen[5]) (S. 73) mit Zuführung heisser Luft (Fig. 11) lässt mit Leichtigkeit Goldschmelztemperaturen hervorbringen. Die kalte Luft erwärmt sich an dem eisernen Mantel, gelangt zu dem aus dem Bunsenbrenner austretenden Gase, die Verbrennungsgase umspielen den Tiegel, ziehen durch eine Oeffnung im Deckel nach unten und entweichen in den Schornstein. Der Brenner unter letzterem wird so gestellt, dass gerade genug Luft, aber nicht mehr als zur vollständigen Verbrennung nöthig ist, in den Apparat gesaugt wird. Um denselben in Gang zu bringen, werden zuerst beide Deckel

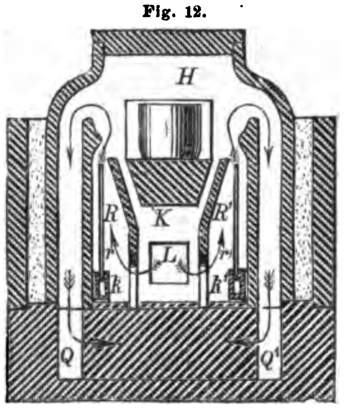
Gaswindöfen.

Fig. 11.

1) Fresen. Ztschr. 1887, S. 45. 2) Engineering and Mining Journ. 1886, Vol. 42, p. 147. Oestr. Ztschr. 1887, S. 258. 3) Amerikan. Edelmetallschmelzofen in B. u. h. Ztg. 1887, S. 3. 4) Oestr. Ztschr. 1885, Nr. 48. 5) Dingl. Journ. 253, 79; 257, 153; B. u. h. Ztg. 1884, S. 449; 1885, S. 465. (Der Rössler'sche Ofen ist durch C. Wolf, Probiranstalt in Frankfurt a. M., oder von Dr. Muencke in Berlin zu 45—65 ℳ zu beziehen.)

abgenommen, beide Brenner angezündet und dann die Deckel wieder aufgelegt. Bei gutem Gange schmilzt nach 15 Min. Silber (954° C.), nach 20 Min. Gold (1020° C.), nach 40 Min. eine Legirung von 90 Gold und 10 Platin (1130° C.). Ein solcher Apparat in grösseren Abmessungen zum Schmelzen von 1—2 kg Edelmetall, sowie auch ein Windofen mit Koksfeuer bei Lufterwärmung sind ebenfalls von Rössler construirt. — Neuerdings sind noch Tiegelschmelzöfen von Gowalowski[1]) und Fr. Siemens construirt, und zwar von Letzterem ein Regenerativ-Leuchtgasofen[2]) von nachstehender Construction (Fig. 12): *H* Heizkammer, durch zwei Regenerativflachbrenner *R* und R^1 nur von den zwei Längsseiten durch Strahlung der beiden Gasflammen geheizt. Die Verbrennungsproducte ziehen nach aussen ab und gehen nach der Richtung der Pfeile niederwärts, während die Luft, von innen zugeführt, den Verbrennungsproducten entgegen nach oben strömt, um, so vorgewärmt, mit den den Gasröhren *r r* entströmenden Brenn- und Leuchtgasen zu verbrennen. Die Zuführung des Leuchtgases geschieht durch Rohre in die länglichen Gaskammern *k* und k^1, auf welchen die Brennröhren *r* befestigt sind, während die abgekühlten Verbrennungsproducte unten durch die Sammelkanäle *Q* Q^1 zur Esse gehen. Der Klotz *K* über dem Eintrittsraume *L* für die kalte Luft bildet die Herdfläche des Ofens, auf welche Tiegel durch die Einsatzthüren an beiden Enden der Heizkammer eingebracht werden. Das Eigenartige dieses Ofens besteht darin, dass Tiegel und Schmelzgut nicht durch Berührung mit benutzten Gasflammen, sondern nur durch Strahlung der beiden Gasflammen erhitzt werden.

Fig. 12.



C. **Flammöfen.** Brown's Gasprobirofen[3]) ist ein kleiner Flammofen mit Brenner unter dem einen Ende des Herdes und Schornstein am anderen. Die Decke wird aus beweglichen Steinen gebildet und durch theilweise Entfernung derselben Luftzutritt zu den Proben herbeigeführt. Gasflammöfen.

---

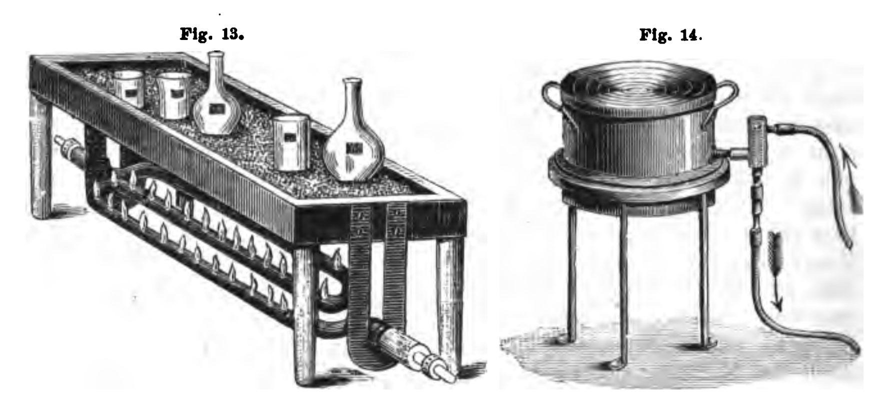
2. Kapitel.

Vorrichtungen zur Hervorbringung niedrigerer Wärmegrade.

Von hierher gehörigen Vorrichtungen sind u. a. als empfehlenswerth zu erwähnen: das Rüdorf'sche Sandbad[4]) mit verstellbarer Sandbäder u. s. w.

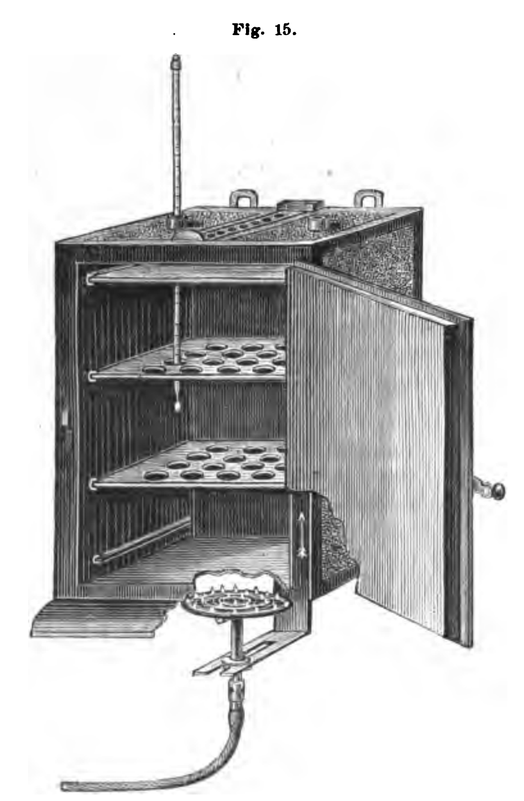
1) Dingl. Journ. 264, 82. 2) D. R. P. Nr. 38532. 3) Chem.-Ztg. 1884, Nr. 30; Fresen. Ztschr. 1885, S. 582. — Flechner's Gasofen in B. u. h. Ztg. 1887, S. 228. 4) Chem.-Ztg. 1885, Nr. 67.

Fig. 13. Fig. 14.



Gasheizung (Fig. 13); von Wasserbädern empfiehlt sich Klement's Wasserbad[1]) mit constantem Niveau und ein häufig angewandtes Wasserbad mit Niveauhalter aus oxydirtem Messing zeigt obenstehende Fig. 14.

Fig. 15.



Ein Trockenschrank mit constanter Temperatur (Fig. 15)[2]) hat doppelte Wände aus Eisenblech, zwischen denen die heissen Verbrennungsproducte circuliren, mit Ausnahme der ebenfalls doppelwandigen eingefalzten Thür, und durch mit einem Schieber versehene Oeffnungen auf der Oberdecke entweichen. Der ganze Schrank ist mit einem Mantel aus Asbestpappe umgeben. Die beiden Tuben im Deckel dienen zur Aufnahme eines Thermometers und eventuell eines Wärmeregulators. Im Innern ist oben zum Schutze eine mit zwei Löchern versehene Glasplatte unmittelbar unter der Decke eingelegt. Die sehr gleichmässige Erwärmung geschieht durch eine mit 20 kleinen Flämmchen versehene Gasspirale, die hoch und niedrig geschroben werden kann.

1) Fresen. Ztschr. 1883, S. 396. 2) Chem.-Ztg. 1886, S. 619.

3. Kapitel.

Einrichtung von chemischen und Probirlaboratorien.

Pläne und Beschreibungen von folgenden neueren Laboratorien (S. 86) sind bekannt geworden: Clausthaler Bergakademie[1] (mit Gasolinheizung und Beleuchtung, von Wilh. Triebel in Berlin eingerichtet[2])), Hannoversches Lebensmittel-Laboratorium[3]), Laboratorium der Technischen Hochschule zu Hannover[4]) und zu Berlin-Charlottenburg[5]), Missouri-Bergschule[6]), Pariser städtisches Laboratorium[7]), Pariser Bergschule[8]), Wiesbaden.[9])

III. Abschnitt.

Probirgefässe.[10])

---

1. Kapitel.

Gefässe für trockene Proben.

Graphittiegel (S. 99) von Hainsberg[11]) werden zur Verhütung einer reducirenden Wirkung mit einer aus 2 Thln. Magnesit, 2 Thln. feuerfestem Thon und 1 Thl. Quarz bestehenden Masse ausgestrichen, dann gebrannt. — Tiegel von Waterhouse[12]) in Wakefield werden aus 3 Thln. feuerfestem Thon, 2$^1/_2$ Thln. Graphit, 2 Thln. gepulvertem Asbest, $^1/_4$ Thl. Magnesia und $^1/_2$ Thl. Quarz hergestellt. — Vorzügliche feuerfeste Tiegel für Goldproben, Ansiedescheiben u. s. w. von der Battersea-Gesellschaft liefert C. F. Wischeropp (Berlin N., Friedrichstr. 130). — Porzellantiegel lassen sich nach Reinhardt[13]) dadurch nummeriren, dass man feinpulverisirte Schmelzfarbe (Kieselsäure, Mennige, Borsäure und färbendes Metalloxyd) mit etwas Anis- oder Lavendelöl aufs feinste zu einem Brei anreibt, die Nummer mit der Masse mit einem dünnen Haarpinsel dünn aufträgt und nach dem Trocknen unter der Muffel einbrennt. Tiegel.

Kapellen (S. 103) fertigt Maxwell Lyte[14]) aus feingemahlener gebrannter Magnesia, Knochenmehl und Thon und Wait[15]) mittels einer Presse. Kapellen.

---

1) Chem.-Ztg. 1882, Nr. 48. 2) Kohn's Luftcarburateur in: Balling, Fortschritte im Probirwesen 1887, S. 6. 3) Chem.-Ztg. 1885, Nr. 101. 4) Leonhardt, techn. Hochschule zu Hannover. Hannover, Hahn. 5) Techn. Hochschule zu Berlin. Berlin 1886. Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1886. 6) Min. and Scientific Press. San Francisco 1886, Vol. 53, Nr. 8. 7) Chem.-Ztg. 1882, Nr. 50. 8) B. u. h. Ztg. 1882, S. 306, 329. 9) Chem.-Ztg. 1884, S. 1539. 10) S. Preisverzeichniss über chem. Apparate und Geräthschaften v. Dr. Rob. Muencke (Berlin NW., Louisenstr. 58). Berlin 1886. 11) D. R. P. Nr. 15 557 v. 8. März 1881. 12) Thonindustr.-Ztg. 1885, Nr. 26. 13) Fresen. Ztschr. 1884, S. 42. 14) Chem.-Ztg. 1887, Nr. 2. 15) Oestr. Ztschr. 1887, S. 259.

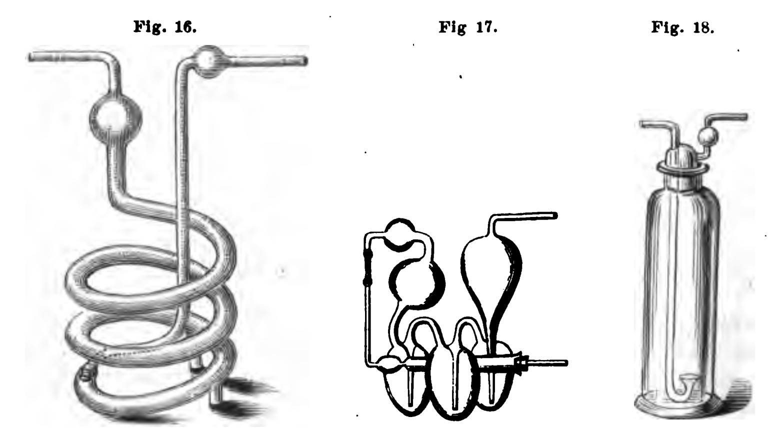
2. Kapitel.

Gefässe für nasse Proben.[1])

Glasgefässe u. s. w.

Glaskolben[2]) (S. 109), welche beim Umkippen nicht glucken, so dass ein vorhandener Niederschlag nicht aufgerührt wird, sind von Reinhardt empfohlen. — Glaskolben von der konischen Gestalt der sogenannten Erlenmeyer-Kolben hat Verfasser schon vor langen Jahren bei Ausführung der schwedischen Kupferprobe[3]) in Anwendung gebracht (S. 109, Fig. 40). — An Schwefelwasserstoffapparaten[4]) (S. 110) sind einige Verbesserungen angebracht. — Von sehr zweckmässiger Einrichtung sind die Absorptionsapparate (Kaliapparate) von Winkler (Fig. 16) und Geissler (Fig. 17), letzterer noch mit Chlorcalciumrohr. Bei ersterem strömt das Gas durch eine feine Spitze im untersten

Fig. 16. Fig 17. Fig. 18.



Gewinde in die Flüssigkeit. Beim Geissler'schen Apparate werden die mit dem Chlorcalciumrohr verbundenen Waschfläschchen in der Weise bis zu $^3/_4$ mit Flüssigkeit (1 Kalihydrat und 2 Wasser, wo dann 12 ccm 1 g Kohlensäure aufnehmen) gefüllt, dass man das obere Rohrende mit einem in die Lauge eintauchenden Kautschukschlauch versieht und am anderen Ende der Chlorcalciumröhre mit dem Munde saugt. — Als einfache Gaswaschflaschen empfehlen sich die Drechsel'schen (Fig. 18) Glascylinder mit eingeschliffenem hohlen Stopfen und darin eingeschmolzenen Leitungsrohren.

Büretten.

Büretten (S. 113) von Muencke[5]) (Fig. 19) in Berlin haben eine weissbelegte Rückwand mit einem schmalen dunkel gefärbten Streifen in der Mitte, wodurch eine sehr genaue Ablesung des Meniskus ermöglicht wird. — Ein Verfahren zur Prüfung der Büretten auf ihre Richtigkeit ist von Ostwald[6]) angegeben. — Reinhardt's Quecksilber-

---

1) Siehe Fresen. Ztschr. f. analytische Chemie, Chemikerzeitung, illustrirte Kataloge von Muencke, u. A. 2) Stahl und Eisen 1886, S. 150; Chem.-Ztg. Repert. 1886, Nr. 12. 3) B. u. h. Ztg. 1854, S. 35; 1855, S. 93; 1869, S. 12. 4) Fresen. Ztschr. 1882, S. 103; 1884, S. 169. Mohr-Classen, Titrirmethode 1886, S. 732. 5) Chem.-Ztg. 1885, Nr. 85. 6) Journ. f. prakt. Chem. 1882, Bd. 25, S. 452; Dingl. Journ. 246, 370.

verschluss[1]) an Zinnchlorürflaschen verhindert den Luftzutritt. — Sehr zweckmässige Bürettenhalter (Fig. 20) sind von Muencke construirt.

Maschinen u. s. w.

Elektrolytische Apparate[2]) (S. 118) hat man für gleichzeitige Anstellung mehrerer Proben entsprechend abgeändert. Der Apparat von Siemens und Halske[3]) in Berlin gestattet die gleichzeitige Anstellung mehrerer Proben, welche verschiedene Stromstärke erfordern (Fe, Ni und Co stärkere als Cu, Sb, Cd, Pt), indem der Hauptstrom der Maschine durch einen künstlichen Widerstand von Messingdrahtsieb mit vielen Unterabtheilungen geleitet und die Polspannung der Maschine constant erhalten wird. — Maschinen zur Stromerzeugung werden unter anderem in der Technischen Hochschule in Aachen und auf der Braubacher Hütte für Proben angewandt. Elektromagnetische Maschinen für Handbetrieb, entsprechend 20—40 Bunsen'schen Elementen, liefert Ferd. Ernecke in Berlin (Königsgrätzerstr. 112) zu 380 ℳ, entsprechend 4 Bunsen'schen Elementen zu 150 ℳ. — Zur gleichzeitigen Anstellung mehrerer Proben hängt man in mehreren neben einander gestellten Bechergläsern an auf deren Rändern umgebogenen Drähten Cylinder von Platinblech (bei Kupferproben solche von Kupferblech) ein, leitet entlang der Gläserreihe den Strom durch Drähte und verbindet diese durch Zweigdrähte mit den Haken, an welchen die Cylinder aufgehängt sind. Ein besonderes Gestell für diesen Zweck hat Malapert construirt (Fig. 21). *A* Gestell mit 16 cm über dem Arbeitstische befindlichem Brette *B* zur Aufnahme der mit einem Tubulus versehenen Bechergläser. *C* etwa 18 cm über *B* befindliches Brett zur Aufnahme der Elektroden in Gestalt von 1 cm breiten und 22 mm dicken Messingstreifen oder Streifen von einer Nickellegirung, ca. 3 cm von einander angeschraubt und auf der vorderen umgebogenen Seite mit Klemmschrauben versehen, während die oberen Klemmen die Leitungsdrähte aufnehmen. Die mit Griff versehene Kurbel ist auf dem einen Streifen befestigt und federt auf dem andern, beziehungsweise

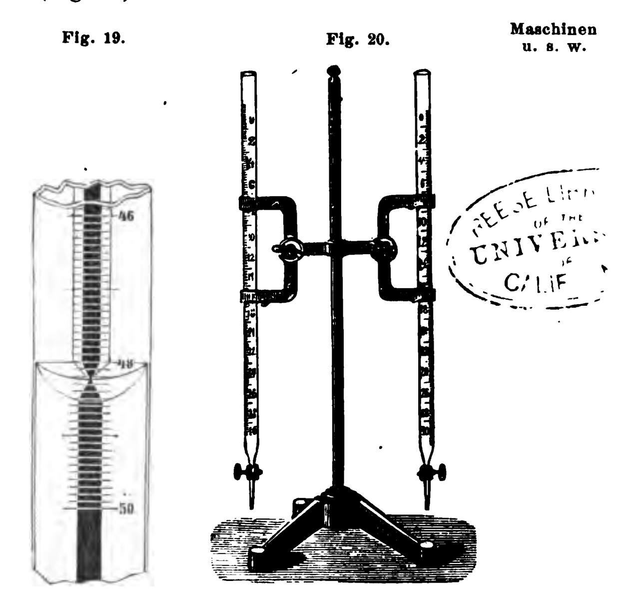
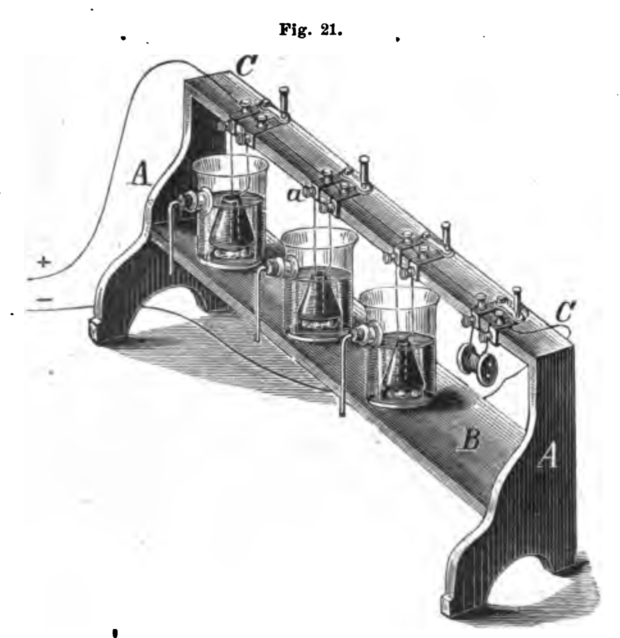


Fig. 19. Fig. 20.

1) Dingl. Journ. 264, 83. (Der Apparat ist von der Glasbläserei von Gerhardt in Bonn zu beziehen.) 2) Chem.-Ztg. 1885, S. 1259. Fresen. Ztschr. 1885, S. 243 (Classen); Chem.-Ztg. 1885, S. 449. — Frölich, die dynamoelektrische Maschine. Berlin 1886. — Classen, Elektrolyse 1886, S. 44. Fresen. Ztschr. 1887, S. 56; Chem.-Ztg. Rep. 1887, Nr. 7 (Malapert); Fresen. Ztschr. 1882, S. 116 (Riche); Classen, quant. Analyse auf gewichtsanalyt. Wege; B. u. h. Ztg. 1882, S. 86 (Classen); B. u. h. Ztg. 1886, S. 53 (Low); B. u. h. Ztg. 1883, S. 589 (Schelle); 3) Classen, die Elektrolyse 1886, S. 19.

auf dem Blättchen von Hartgummi, das hinten mit einem Stift zur Verhinderung des Abgleitens versehen ist. Der Strom geht durch die Flüssigkeit, wenn die Kurbel hier ruht; durch Drehung auf den Metallcontact erfolgt die Ausschaltung. Ein Loch in der Mitte jeder Einschaltevorrichtung ist mit einem durchbohrten Korkstopfen und einer eingefetteten, leicht verschiebbaren, mit dem Wasserbehälter verbundenen Glasröhre versehen, wodurch sich die saure Flüssigkeit leicht durch Wasser verdrängen lässt. — Ein von Riche[1]) für Kupfer-, Nickel-, Zink- und Bleiproben empfohlener Apparat ist dahin modificirt, dass den positiven Pol ein die zu analysirende Flüssigkeit aufnehmender Platintiegel bildet, den negativen, zur Kupferaufnahme bestimmten ein in seiner Form sich demselben innen

Fig. 21.



in 2—4 mm Abstand anschmiegender Platinconus, oben und unten offen und an den Seiten mit länglichen Oeffnungen versehen, zur Ermöglichung einer gleichbleibenden Concentration der Flüssigkeit. Grössere Flüssigkeitsmengen thut man in ein Becherglas und benutzt als negative Elektrode einen Platincylinder, als positive ein cylinderförmig zusammengebogenes Platindrahtnetz. Neben dem ausserhalb des Platincylinders befindlichen Netz wird im Inneren desselben eine Platinspirale, als weitere positive Elektrode wirkend, angebracht. — Classen benutzt, z. B. bei Kupferproben, als negative Elektrode eine Platinschale und als positive eine Scheibe von mässig starkem Platinblech von 4—5 cm Durchmesser, an einen ziemlich starken Platindraht angeschroben, welche durch eine Oeffnung der die Schale bedeckenden Glasplatte hindurchgeht. Den Elektrolyten wird oxalsaures Ammoniak zugesetzt. Unter

1) Fresen. Ztschr. 1882, S. 116.

der Platinscheibe, auch wenn sie durchlöchert ist, sammelt sich aber den Strom schwächendes Gas an und ist deshalb eine Platinspirale zweckmässiger. — Ein einfacher elektrolytischer Apparat, welcher die Metalllösung in einer Glasröhre mit Boden aus Pergamentpapier enthält, ist von Low construirt.

Thermoelektr. Säule.

Ueber die Anwendung von Thermoelektricität[1] (S. 122) hat sich u. A. Fischer geäussert. Die thermoelektrischen Säulen sind sehr wandelbar, versagen oft plötzlich, wenn die Löthstellen schmelzen, den Dienst und sind schwierig zu repariren, sonst aber ungemein bequem.

Chlorirapparat.

Ein einfacher, leicht zusammenstellbarer und bequemes Austreiben der Luft aus den einzelnen Theilen gestattender Apparat zum Aufschliessen von Schwefel, Antimon und Arsen enthaltenden Erzen und Producten und von Eisencarbureten mittels Chlors ist von Schelle angegeben (Fig. 22). Das in einer Flasche in gewöhnlicher Weise entwickelte Chlor passirt bei geschlossenem Quetschhahn p und geöffnetem Quetschhahn q behufs des Trocknens Gefässe mit Schwefelsäure und Chlorcalcium und treibt bei geschlossenem Hahn s und geöffnetem r zunächst die Luft aus. Ist letzteres geschehen, so schliesst man r, öffnet s und der Chlorstrom streicht über die in einem Schiffchen in der Röhre a befindliche Substanz. Die flüchtigen Producte gelangen in das mit weinsäurehaltiger Salzsäure versehene Absorptionsrohr $b\,m\,n\,d$, daraus in ein kleines mit Glasperlen gefülltes Absorptionsrohr x und sodann bei geöffnetem Hahn t ins Freie. Ist die Zersetzung vollendet, so schliesst man, nach vorherigem Vorwärtstreiben eines Sublimates in a durch Erhitzen, den Hahn s und kann

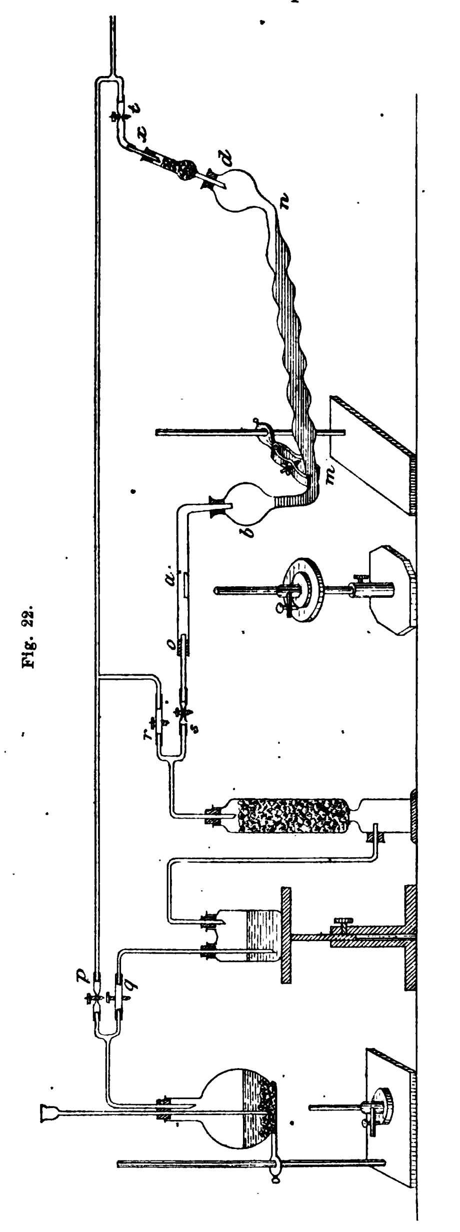


Fig. 22.

1) Wochenschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1883, Nr. 9 (Fischer); B. u. h. Ztg. 1883, S. 399 (Kiliani). Thermosäulen von Clamond und Noë in Classen's Elektrolyse 1886, S. 14.

den Theil *o* bis x herausnehmen. Muss während der Operation eine neue Füllung des Chlorentwickelungsgefässes vorgenommen werden, so schliesst man *q* und öffnet *p*, damit keine Luft nach *a* gelangen kann.

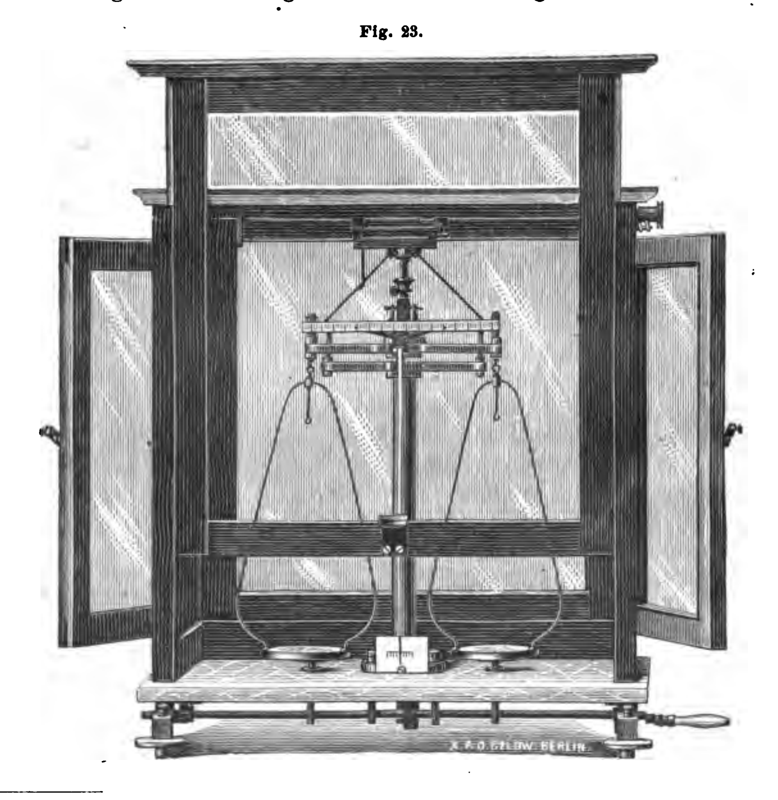
Nach Cl. Winkler[1]) lässt sich Chlor aus Chlorkalk im Kipp'schen Apparat (S. 111) entwickeln, wenn man denselben mit gebranntem Gyps und Wasser zu zu trocknenden Stücken formt, welche u. A. die Firma Trommsdorff in Erfurt liefert; in gleicher Weise nach Fresenius arsenfreier Schwefelwasserstoff aus einem Gemenge von 4 Schwefelcalcium und 1 Gyps.

IV. Abschnitt.

Instrumente und Geräthschaften.

Wagen und Gewichte. Die kurzarmigen Wagen (S. 124) von Bunge[2]) (Fig. 23) gestatten bei grosser Genauigkeit ein rasches Wägen. — Für Handels-

Fig. 23.



1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, S. 184 (Winkler); Fresen. Ztschr. 1887, S. 339 (Fresenius). 2) Fresen. Ztschr. 22, 66; Chem.-Ztg. 1887, Nr. 37, S. 559.

gewichte[1]) sind nach Mittheilung der Normalaichungs-Commission in Berlin nachstehende Differenzen gestattet[2]):

für 50 kg	10 g	500 g	500 mg
„ 20 „	8 „	200 „	200 „
„ 10 „	5 „	100 „	120 „
„ 5 „	2,5 „	50 „	100 „
„ 2 „	1,2 „	20 „	60 „
„ 1 „	0,8 „	10 „	40 „
		5 „	32 „
		2 „	24 „
		1 „	20 „

Behuf Umwandlung englischer und amerikanischer Gehaltsangaben[3]) in Unzen Gold oder Silber pro t Erz (S. 129.) u. s. w. in Procente dienen folgende Proportionen, wobei zu berücksichtigen ist, dass Erze und unedle Metalle nach Avoirdupoid-Gewicht, Gold und Silber nach Troygewicht gewogen werden. Da 1 Pfd. Avoirdupoid = 7000 Troygran oder 14,5833 Troyunzen, so entspricht

in Amerika 1 t von 2000 Pfd. 29 166,66 Troyunzen,
„ England 1 t „ 2400 „ 34 999,99 „

und es ist sonach der Halt n in Unzen:

in Amerika 29 166,66 : n = 100 : x,
„ England 34 999,99 : n = 100 : x.

Der Halt n in Procenten:

in Amerika 100 : n = 29 166,66 : x,
„ England 100 : n = 34 999,99 : x.

In Exsiccatoren (S. 134) wirken nach Müller-Erzbach[4]) Phosphorsäureanhydrid, concentrirte Schwefelsäure und Aetzkali energischer als Chlorcalcium und Aetznatron. Exsiccatoren.

V. Abschnitt.

Probirreagentien.

Potasche (S. 150), doppelt gereinigt von de Haën in Hannover, enthält an 90 Proc. kohlensaures Kalium, Ammoniaksoda (S. 153) 96,75 Proc. kohlensaures Natrium. Zur Prüfung von Potasche und Soda sind mehrere neue Verfahren[5]), auch unter Anwendung von Phenolphtaleïn, Dimethylanilinorange und Phenacetolin als Indicatoren angegeben. — Unterschwefligsaures (thioschwefelsaures) Natrium (S. 163) fällt nach Orlowsky[6]) aus kochender, mit Salzsäure angesäuerter Lösung Ag, Hg, Bi, Cu, Pt, Au und As als Schwefelmetalle, aus stark saurer Lösung unvollständig Cd, Sb und Sn, gar nicht Pb. Die Lösung des Salzes verändert sich leicht.[7]) — Uebermangansaures Kalium[8]), Chamäleonlösung, (S. 166) ist lichtempfindlich und veränder- Alkalische Salze.

1) Reduction von englischen, amerikanischen und metrischen Gewichten in B. u. h. Ztg. 1881, S. 308; 1882, S. 532; Min. and scientif. Press 1883, Vol. 47, S. 34. 2) Glaser's Ann. 1887, Nr. 234. 3) Oestr. Ztschr. 1887, S. 259. 4) Dingl. Journ. 241, 157. 5) Chem. Industr. 1881, S. 369; Chem.-Ztg. 1881, Nr. 51 (Lunge); Fresen. Ztschr. 82, 105 (Grete); Chem. Ztschr. 1884, Nr. 18 (Gintl); Dingl. Journ. 243, 423; Winkler, Maassanalyse 1883, S. 24, 39. 6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, S. 807; Oestr. Ztschr. 1884, Nr. 12. 7) Chem.-Ztg. 1885, Nr. 83 (Sulzer); Fresen. Ztschr. 1887, S. 140 (Topf). 8) Pharmarc. Centralhalle 1883, S. 302; Oestr. Ztschr. 1883, Nr. 39 (v. Jüptner); Chem.-Ztg 1883, Nr. 93; Winkler, Maassanalyse 1883, S. 49.

lich; durch Wasserverdunstung wird der Titer concentrirter und im Lichte scheidet sich Mangansuperoxyd ab. — Schwefelnatrium (S. 167) erhält man nach Classen durch Theilung einer Lösung von durch Alkohol gereinigtem Natronhydrat von etwa 1,35 spec. Gew., Sättigen des einen Theiles bei Luftabschluss mit reinem Schwefelwasserstoffgas, Filtriren, Zusatz der anderen Hälfte Flüssigkeit, Einleiten von Schwefelwasserstoff bis wieder zur Sättigung bei Luftabschluss, Filtriren, rasches Eindampfen in einer Porzellan- oder Platinschale bei eingelegter Platinspirale bis zur dünnen Salzhaut, Eingiessen der noch heissen Flüssigkeit in eine kleine, mit Paraffin vergossenen Glasstopfen versehene Flasche. — Jodkalium[1] (S. 167) lässt sich nach Lenz' Verfahren auf seinen Gehalt prüfen, und zur Bereitung haltbarer Jodstärkelösung (S. 169) hat Reinhard Anleitung gegeben. — Silber[2] (S. 158) lässt sich aus Legirungen abscheiden durch Lösen derselben in wenig concentrirter Salpetersäure, Zusatz von Ammoniak in starkem Ueberschuss, Filtriren in einen hohen verschliessbaren Cylinder mit einem die Flüssigkeit überragenden Kupferblechstreifen, auf welchem sich reines Silber schnell absetzt. Priwoznik[3] stellt chemisch reines Silber auf elektrolytischem Wege aus Chlorsilber dar. Selenhaltiges Silber lässt sich durch Umschmelzen mit Salpeter leicht reinigen. — Zink[4] (S. 164) in geeigneter Form für chemische Analysen erfolgt nach Mann durch Einschmelzen desselben bei niedriger Temperatur in einem Porzellantiegel über der Gasflamme oder im Muffelofen oder in einem mit Borax überzogenen Thontiegel und Ausgiessen in dünnem Strahle auf eine unter 25—30° geneigte glasirte Porzellan- oder polirte Steinplatte, wobei 0,2—0,5 mm dicke leicht zerbrechliche Bänder erfolgen. — Arsenfreies Zink stellt Stolba dadurch her, dass 5 cm dicke Kugeln aus einem Brei von gebranntem Gyps, $^1/_4$ Schwefelpulver und Wasser nach dem Trocknen an einem Holzstabe mit diesem in 1 kg flüssiges Zink eingetaucht werden, wobei Schwefel- und Wasserdampf entweicht; nach eingetretener Ruhe beseitigt man die obere Kruste der Kugel und wiederholt die Operation, wo dann arsenfreies Zink mit Spuren von Eisen und verringertem Bleigehalt erfolgt. l'Hote entfernt Antimon und Arsen durch Eintragen von 1—$1^1/_2$ Proc. wasserfreiem Magnesiumchlorid, Umrühren und Ausgiessen in kaltes Wasser. — Cadmium wird statt Zinks angewandt, wenn dessen Bleigehalt störend ist (z. B. bei der Fällung von Blei und Kupfer) und bei der Goldscheidungsprobe (Quartation). — Die Schmelzpunkte einiger Reagentien u. s. w. sind von Le Chatelier[5] wie folgt ermittelt: $KClO_3$ 370, $Ba(NO_3)_2$ 592, KCl 740, $CaCl_2$ 755, NaCl 775 (nach Braun 960, nach Carnelly 772 $\mp$ 6°), $BaCO_3$ 795, Na_2CO_3 810, $SnCl_2$ 840, $BaCl_2$ 847, Na_2SO_4 867, K_2CO_3 885, $Na_4P_2O_7$ 957, K_2CrO_4 975, K_2SO_4 1015° C. Zersetzungstemperatur: $MgCO_3$ 680, $FeSO_4$ 700, $CaCO_3$ 890, $MnSO_4$ 990, $MgSO_4$ 1160° C. Unlöslich werden in Säure durch Erhitzen Al_2O_3 bei 850, Cr_2O_3 bei 900 und Fe_2O_3 bei 950° C.

Metalle.

Schmelzpunkte.

1) Fresen. Ztschr. 1883, S. 391 (Lenz); 1886, S. 37 (Reinhardt). Topf, Jodometrische Studien, ebend. 1887, S. 137, 277. Winkler, Maassanalyse 1883, S. 57, 58. 2) Arch. f. Pharm. 20, 201; Ermittelung eines Selengehaltes in Silber in Balling's Fortschr. im Probirwesen 1887, S. 107. 3) Oestr. Ztschr. 1869, S. 418. 4) Fresen. Ztschr. 20, 519 (Mann). — Untersuchung von Zink in Mohr-Classen's Titrirmethode 1886, S. 747. B. u. h. Ztg. 1884, S. 227 (Stolba); Compt. rend. 98, 1491 (l'Hote). 5) Bullet. Soc. Chim. 1887, 47, 300.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Mineralien, Steinkohlen u. s. w. und zur mechanischen Trennung der einzelnen Bestandtheile[1]) sind verschiedene Apparate (Gisevius Volumenometer) und specifisch schwerere Flüssigkeiten (von Goldschmidt Kaliumquecksilberjodid, von Klein borwolframsaures Cadmium) angewendet. Spec. Gewicht.

Specieller Theil.

I. BLEI.

A. **Trockene Proben.** Auf ungarischen Hütten (S. 190), z. B. zu Schemnitz, werden nach Balling bei der Röstreductionsprobe nachstehende ausgleichbare Differenzen gestattet: bei einem Bleigehalt bis 30 Proc., bis 40 Proc. und über 40 Proc. resp. 2, 4 und 6 Proc.; im Klausenburger Bergdistrict bei Gehalten von 0—25, 25,25—50, 50,25 und darüber resp. 2, 4 und 6 Proc. — Aus Bleischlacken (S. 193) bringt man bei Silberzusatz auf Altenauer Hütte am Harze $^1/_4$ Proc. Blei mehr aus, als ohne solchen, auf einer Eifeler Hütte beim Schmelzen der Schlacken mit $^2/_3$ Soda und $^1/_3$ Borax im eisernen Tiegel bei heller Rothgluth im Windofen 0,4—0,6 Proc., wobei aber meist ein Verlust von 1—$1^1/_4$ Proc. stattfindet, welcher zu dem Gehalte des Proberesultates hinzugerechnet werden muss, so dass reine gute Schlacken über $1^1/_2$ Proc. Blei enthalten. Ausgleich-differenzen. Bleiausbringen.

B. **Nasse Proben** (S. 195).

1) Als gewichtsanalytische Probe gewährt die Rössler'sche[2]) bei reineren, antimon- und kupferfreien Erzen in kurzer Zeit gute Resultate und umgeht die bei der Probe von Storer u. A. (S. 196) eintretende Verunreinigung des Bleischwammes mit Erden (wenn nicht allzuviel davon vorhanden), wird aber bei Anwesenheit der genannten Metalle umständlicher. Das Verfahren für erstere Erze ist nachstehendes: man erhitzt etwa 1 g Probirgut (so viel, dass die darin enthaltene Bleimenge nicht viel mehr als 0,5 g beträgt) in einem Reagircylinder, etwa 30 mm weit und 200 mm hoch, mit der 30fachen Menge Salzsäure von 1,10 spec. Gew. in einem Wasserbade auf etwa 70° C., wobei auf das Reagirglas ein Trichterchen aufgesetzt worden, dessen cylindrischer Theil mittels Feile entfernt und durch dessen Oeffnung ein dünner Glasstab gesteckt ist. Nach vollständiger Zersetzung des Erzes fügt man etwa 1 g zerkleinertes Zink hinzu, durch welches Bleischwamm ausgeschieden wird. Ob solches vollständig geschehen, prüft man durch Zusatz eines Stückchen Magnesiumbandes von etwa 4 qmm Grösse; verschwindet dasselbe vollständig beim Umschwenken, so ist die Flüssigkeit bleifrei; Bleischwammprobe.

---

1) Goldschmidt, über Verwendung einer Kaliumquecksilberjodidlösung zu mineralogischen und petrographischen Untersuchungen. Stuttgart 1881; Klein in Fresen. Ztschr. 21, 240; Gisevius in Beibl. zu den Ann. d. Phys. und Chem. 7, 325. 2) Fresen. Ztschr. 24, 1; B. u. h. Ztg. 1885, S. 172, 179.

zeigt sich ein schwarzes Bällchen von Bleischwamm, so bedarf es noch eines Zinkzusatzes. Das Magnesium fällt erst Zink und dieses dann Blei. Man durchsticht und drückt alsdann den Bleischwamm mit dem Glasstäbchen an mehreren Stellen; entwickelt sich dabei noch Wasserstoff infolge Anwesenheit von noch freiem Zink, so muss das Erhitzen bis zum Aufhören einer Gasentwickelung fortgesetzt und der Bleischwamm öfters durchstochen werden. Man drückt denselben alsdann etwas zusammen, giesst die Flüssigkeit ab, bedeckt den Bleischwamm mit Wasser, stumpft die Flüssigkeit bis zur schwach sauren Reaction mit gefälltem kohlensauren Calcium ab, fügt genau 2 g leichtflüssiges Wood'sches Metall hinzu, drückt mit dem Glasstab den Bleischwamm daran, erhitzt über einer kleinen Spirituslampe, schwenkt zur Beförderung des Zusammenfliessens der Metalle um, taucht, wenn dasselbe geschehen, die Proberöhre in kaltes Wasser, schmilzt das herausgenommene und abgespülte Korn unter etwas angesäuertem Wasser behufs Entfernung etwa mechanisch eingeschlossenen Wassers nochmals um, giesst das flüssige Metall nach einiger Abkühlung kurz vor dem Erstarren in ein Glasröhrchen aus, welches in kaltem Wasser steht und in welchem etwas kaltes Wasser vorgelegt wurde, spült das erkaltete Korn ab, trocknet und wägt. Meist ist aber ein solches Umschmelzen nicht erforderlich. Das Woodmetall wird dadurch hergestellt, dass man nacheinander 20 Theile reines Wismuth, 10 Thle. Blei, 5 Thle. Cadmium und 5 Thle. Zinn in einen schwach rothglühenden hessischen Tiegel einträgt, bei einer Salmiakdecke gut umrührt, die Legirung auf einen Porzellanteller ausgiesst, dieselbe mit einer Bürste reinigt, unter Wasser in einer Porzellanschale zum Schmelzen erhitzt, gut durchmischt, von aussen die Schale in kaltes Wasser taucht, den abgetrockneten Metallkuchen in kleine Stückchen zerschlägt, Portionen von etwa 2 g davon abwägt, diese in einem mit etwas angesäuertem Wasser versehenen Röhrchen von etwa 45 mm Länge und 15 mm Weite über einer kleinen Spirituslampe schmilzt, unter Umschwenken bis zum Dickflüssigwerden abkühlen lässt und dann das Röhrchen in kaltes Wasser taucht, wobei blanke Könige ohne rauhe Oberfläche erfolgen müssen. Einfacher ist: Schmelzen der Metalle in einer bedeckten Kasserolle unter Paraffin, Abwischen der Oberfläche mit Filterpapier, Eingiessen in eine Stangenform, Abschlagen ungefähr gleich grosser Stücke.

Bei einem Kupfergehalt des Erzes muss das Blei zuvor als Sulfat abgeschieden und aus diesem durch Zink und verdünnte Salzsäure Bleischwamm ausgefällt werden.

Ein Antimongehalt erfordert ein Abdampfen der salzsauren Lösung zur Trockne, Erhitzen des Rückstandes auf 250° C. zur Verflüchtigung von Antimonchlorid, Auflösen des rückständigen Chlorbleies in heisser Salzsäure und Behandeln mit Zink in angegebener Weise.

Elektrolytische Proben.

Die elektrolytische Probe[1]) (S. 197) gestattet eine Abscheidung des Bleies als Super- oder Dioxyd an der positiven Elektrode (~~Kathode~~). Anode

1) Amer. Chem. Journ. 5, 415; B. u. h. Ztg. 1884, S. 134 (Tenney); Fresen. Ztschr. 14, 347 (May); Ebend. 22, 487 (Schucht); Pogg. Ann. 141, 109 (Wernicke); B. u. h. Ztg. 1882, S. 55 (Riche); 1883, S. 252, 401 (Kiliani); 1884, S. 18 (Deros). Chem.-Ztg. 1882, Nr. 2 u. 3; B. u. h. Ztg. 1882, S. 86 (Luckow).

Nach Tenney und Schucht giebt dieselbe bei freier Salpetersäure (10—20 Proc.) und wenn der Bleigehalt nicht zu gross ist (nicht über 0,02 g) gute Resultate bei directer Wägung des Superoxydes auf der Elektrode. Ist mehr Blei vorhanden, so nimmt man entweder nur einen aliquoten Theil des Probirgutes, oder verwendet eine Platinschale als positiven Pol und wäscht das Dioxyd durch Decantiren aus. Bei zu viel Salpetersäure löst sich ein Theil des Niederschlages in der durch Zersetzung der starken Salpetersäure entstehenden salpetrigen Säure. Bei Schlacken, Steinen u. s. w. fällt man Blei und Kupfer aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff, löst die Schwefelmetalle in Salpetersäure und bestimmt Kupfer und Blei elektrolytisch, ersteres metallisch, letzteres als Superoxyd. — Nach Riche erfordern Fe, Cd, Ni und Co eine sehr saure Lösung, weil sonst das Bleisuperoxyd etwas von diesen Metallen enthält. Bei Zusatz von Oxalsäure zur salpetersauren Lösung überzieht sich der negative Pol mit fest anhaftendem Blei ohne Superoxydbildung. Von Silber, Quecksilber und Blei zusammen scheiden sich erstere am negativen, letzteres am positiven Pol in der Wärme ab, jedoch ist das Silber immer blei- und quecksilberhaltig (s. Silber). Luckow hat ein Verfahren angegeben, um blei- und quecksilberfreies Superoxyd zu erhalten.

Nach Kiliani bedarf es bei grösseren Bleimengen, damit sich durch Gasentwickelung das Superoxyd von der positiven Elektrode nicht abblättert, eines sehr schwachen Stromes und vermeidet man eine zu langsame Abscheidung dabei durch Anwendung einer Schale als Anode und eines Konus oder einer Scheibe als Kathode. Der leicht auszuwaschende Niederschlag, ein Hydrat mit wechselndem Bleigehalt, enthält nach Wernicke um so mehr Wasser, je concentrirter die Lösung und je länger die Fälldauer, weshalb derselbe in der zu bedeckenden Schale durch Erhitzen auf 200—250° C. in wasserfreies Superoxyd übergeführt werden muss. May verwandelt das Superoxyd durch vorsichtiges Erhitzen in Oxyd; Kiliani erhitzt den Niederschlag bei 200—250° C. im Luftbade bis zum constanten Gewicht unter Bedeckung der Schale beim Trocknen und Erkaltenlassen, damit von der Substanz nichts abspringt. — Deros bestimmt einen geringen Bleigehalt in Eisenerzen durch Zersetzen von 1 g Erz durch Salzsäure, Ausfällen des Bleies durch ein Stückchen Cadmium von 3—4 g Gewicht (Zink ist häufig bleihaltig) bei gelinder Hitze, Decantiren der Flüssigkeit, sorgfältiges Auswaschen des rückständigen Bleies und Cadmiums, Auflösen desselben in 5—6 ccm Salpetersäure und Elektrolysiren, wobei sich das Blei als Superoxyd in 4—5 Stunden am positiven Pol niederschlägt. Letzteres ergiebt nach dem Auswaschen, Trocknen, Wägen und Multipliciren mit 0,886 die Menge des Bleies.

2) Die maassanalytischen Bleiproben[1]) (S. 198), zeigen (die S. 198 bezeichneten) Uebelstände, von denen auch neuerdings empfohlene Proben nicht frei sind. Dieselben beruhen entweder auf der Bildung von chromsaurem Blei und Titriren desselben (Beringer, Buisson) oder auf der Fällung des Bleies durch Schwefelnatrium (Casamajor). Volumetrische Proben.

1) Mohr-Classen, Titrirmethode 1886, S. 228, 321. Chem.-Ztg. 1882, Nr. 45 (Buisson); B. u. h. Ztg. 1886, S. 337 (Beringer); Chem. News 45, 167 (Casamajor). Titriren von Bleisuperoxyd in Dingl. 260, 191 (Ebell).

II. KUPFER.

Ausgleichdifferenzen.

A. Trockene Proben. Nach Balling[1]) gelten auf den Hütten in Schemnitz und im Klausenburger Bergdistrict nachfolgende Ausgleichungsbestimmungen bei der deutschen Kupferprobe (S. 203) für Erze:

Schemnitz		Klausenburg	
Kupfergeh.	Ausgl.	Kupfergeh.	Ausgl.
1— 4 Proc.	0,5 Proc.	0— 3,0 Proc.	0,50 Proc.
4—10 „	0,7 „	3,25— 5,0 „	0,75 „
10—20 „	1,0 „	5,25— 8,0 „	1,00 „
20—40 „	2,0 „	8,25—12,0 „	1,25 „
40-70 „	4,0 „	12,25—20,0 „	2,00 „
70 u. mehr Proc.	6,0 „	20,25—40,0 „	3,00 „
		40,25—70,0 „	4,00 „
		70,25 u. dar. „	6,00 „

Aufschliessen der Erze.

Donath und Jeller[2]) schliessen reiche Kupfererze durch Glühen mit dem doppelten Volum Zinkstaub auf, lösen das gebildete Schwefelzink durch verdünnte Schwefelsäure (1 : 3—4) weg, dann das im Rückstande nebst Gangarten verbleibende Kupfer in verdünnter Salpetersäure und titriren dasselbe.

Englische Tiegelprobe.

Die Schattenseiten der englischen Kupferprobe (S. 219) hat man am Obernsee[3]) bei Befolgung nachstehender Methode für gediegen Kupfer, schwefelfreie Erze und Raffinirschlacken vermieden: Schmelzen des Kupferschlieges mit 10—97 Proc. Kupfer, Eisenoxyd, Quarz und 3—10 Proc. metallischem Eisen (von den Pochstempeln herrührend) mit doppelt kohlensaurem Natrium, Borax, gereinigtem Weinstein, Eisenoxyd, Sand und Schlacken vom Schmelzen der Proben in hessischen Tiegeln möglichst rasch in einem recht heissen Ofen binnen 20 Min., bei strengflüssigem Probirgut in 25—30 Min., indem bei längerem Schmelzen ein eisenhaltigerer, zu schwerer König erfolgt. Die Proben differiren selten um 1—2 Hundertstel und reichere und ärmere geben im Vergleich resp. mit der elektrolytischen und colorimetrischen Methode verlässliche Resultate. Die Zusammensetzung der Beschickungen ist in der Quelle angegeben.

B. Nasse Proben, und zwar

1) Gewichtsanalytische Proben[4]) (S. 227).

Schwedische Probe.

a) Schwedische Probe (S. 227). Auf amerikanischen Hütten[5]) wird die Fällung des Kupfers durch Zink ausgeführt, wenn Unreinigkeiten die Cyankaliumprobe ausschliessen. Zink fällt Kupfer langsamer als Eisen. Zur Vermeidung des Trocknens des Fällkupfers kann man dasselbe lösen und mit Cyankalium titriren. Soll das gefällte Kupfer durch Glühen in Oxyd übergeführt werden, so ist keine zu hohe Tempe-

---

1) Fortschr. im Probirwesen S. 91. 2) Repert. analyt. Chem. 1887, S. 34. 3) B. u. h. Ztg. 1885, S. 366. 4) Analysirverfahren für Kupfer: Fresen. Ztschr. 1882, S. 229; Dingl. Journ. 244, 301 (Fresen.); B. u. h. Ztg. 1884, S. 36 (Pufahl); 1884, S. 165 (Kuhn); 1886, S. 414 (Stahl); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1884, S. 2659 (Gucci); Rammelsberg, quantit. Analyse 1886, S. 198. 5) Eng. and Min. Journ. 1885, Vol. 39, Nr. 16; Mohr-Classen, Titrirmethode 1886, S. 729.

ratur anzuwenden, weil sonst das Oxyd Sauerstoff abgiebt.[1]) Nach Debray oxydirt sich das Kupfer beim Erhitzen an der Luft von etwa 350° C. bis zu der Temperatur, bei welcher die Dissociation des Oxydes eine Tension von $^1/_5$ Atmosphäre erlangt, direct zu Oxyd, ohne vorher in Oxydul überzugehen; bei sehr hoher Temperatur geht Oxyd in Oxydul über. Remsen[2]) hat den Einfluss eines Magneten auf die Fällung des Kupfers aus einer in einer Eisenschale befindlichen Lösung beobachtet.

Elektrolyse.

b) Elektrolytische Proben.[3]) Kupfer lässt sich aus schwefelsaurer und schwach salpetersaurer Lösung (höchstens 4—5 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. auf 75 ccm Flüssigkeit), nicht aber aus salzsaurer Lösung fällen. Aus einer solchen muss durch Eindampfen mit Schwefelsäure die Salzsäure entfernt werden. Eine passende Stromstärke ist vorhanden, wenn aus verdünnter Schwefelsäure (12 : 1) in 30 Min. 120 ccm Knallgas entwickelt werden. Das Proberesultat kann bei Anwesenheit von Au, Pt, Ag, Hg, Bi, Pb, Sb, As beeinträchtigt werden; Ag und Bi schlagen sich bei Anwendung eines starken Stromes mit dem Kupfer nieder, die Fällung des ersteren lässt sich aber vor dem Kupfer bewerkstelligen, wenn die salpetersaure Lösung völlig neutral ist und ein schwacher Strom angewandt wird. Nach Abscheidung des Silbers kann dann nach Zusatz von etwa 10 Volumprocent Salpetersäure von 1,2 sp. Gew. durch einen starken Strom Cu nebst Bi gefällt werden. Sb und As fallen später, Au, Pt und Hg lassen sich vom Kupfer elektrolytisch nicht trennen und Pb erfolgt als Superoxyd an der Anode, wodurch sich der Leitungswiderstand erhöht. Sind Ag und Pb in grösserer Menge vorhanden, so setzt sich an der Anode auch Silbersuperoxyd und an der Kathode Pb ab. Zur Abscheidung einiger dieser störenden Metalle kann man, z. B. bei Untersuchung von Schwarzkupfer, 20—25 g davon in 180 ccm Salpetersäure, mit 200 ccm Wasser verdünnt, lösen, mit 25 ccm concentrirter Schwefelsäure zur Verrauchung des Ueberschusses derselben auf dem Luftbade erhitzen, einige Tropfen Salzsäure zusetzen, die Niederschläge (Bleisulfat, Chlorsilber, Gold, Zinnsäure, Antimonsäure, Antimonate u. s. w.) abfiltriren, 15 ccm Salpetersäure zusetzen (wodurch bessere Stromleitung erzielt und eine Verflüchtigung von Antimon und Arsen in Form von Wasserstoffverbindungen an der Kathode verhütet wird) und auf 100 ccm verdünnen.

Eine Fällung von Arsen lässt sich fast vollständig verhindern, wenn man bei stark saurer Lösung einen schwachen Strom anwendet, wobei allerdings die Kupferfällung langsamer geht. Meist kann man jedoch auch bei stärkerem Strome die Elektrolyse bis nahe zum Farbloswerden des Elektrolytes fortsetzen, ohne eine das Proberesultat wesentlich beeinflussende Mitfällung von Antimon und Arsen befürchten zu müssen. Man giebt gewöhnlich an, dass sich eine Abscheidung von Arsen an kleinen grauen Streifen zu erkennen gebe. Aber es kann auch Kupfer bei noch schön rother Farbe ohne solche Streifen diese Metalle schon enthalten. Kommt es in solchem Falle auf eine genaue Kupferbestimmung an, so scheidet man zunächst durch einen starken Strom

1) B. u. h. Ztg. 1885, S. 12, 41 (Debray). 2) B. u. h. Ztg. 1882, S. 16. 3) B. u. h. Ztg. 1882, S. 28 (Macintosh); S. 55 (Riche); S. 86 (Lukow); S. 87 (Classen); 1883, S. 253; 1884, S. 380 (Akerblom); 1885, S. 249 (Kiliani); 1886, S. 53 (Low); S. 414 (Stahl). Oestr. Ztschr. 1886, Nr. 14 (Hartmann). Fresen. Ztschr. 1885, S. 245 (Hinz); Engin. and Min. Journ. 1885, Vol. 39, Nr. 16. Mohr-Classen, Titrirmethode 1886, S. 737.

das meiste Kupfer aus, fällt dann den Rest aus der noch bläulichen Lösung auf einen neuen Platinkönig vollständig mit etwas Arsen aus, löst den Niederschlag mit Salpetersäure weg und leitet einen schwachen Strom ein, wo dann schon entweder blos reines Kupfer sich abscheidet oder bei noch einem geringen Arsengehalt desselben erst, wenn die Operation nochmals wiederholt wird.

Hat sich mit dem Kupfer Wismuth[1]) niedergeschlagen, so löst man nach der Wägung der Platinelektrode beide in Salpetersäure, verdampft auf dem Wasserbade mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne, fällt das Wismuth als Oxychlorid, Bi Cl O, durch Wasser, wiederholt, da der Niederschlag immer basisches Kupferchlorid enthält, die Procedur mit ersterem noch einige Mal, löst zuletzt das reine Wismuthpräcipitat in verdünnter Salpetersäure, neutralisirt mit Ammoniak, fügt in Kochhitze überschüssiges kohlensaures Ammonium hinzu und führt das ausgewaschene und getrocknete Carbonat durch Glühen in Wismuthoxyd über. Man kann auch wismuthhaltiges Kupfer in Salpetersäure lösen, durch vorsichtigen Zusatz von kohlensaurem Natrium einen Niederschlag hervorbringen, in welchem sich neben einem Theil des Kupfers alles Wismuth befindet, den Niederschlag in Salzsäure lösen und durch viel Wasser das Wismuth als basisches Chlorid ausfällen. Ni, Co, Zn, Fe und Mn, wenn letztere nicht in grösserer Menge vorhanden, sind nicht hinderlich. Viel Eisen in Lösung vermehrt den elektrischen Widerstand und behindert die Absetzung des Kupfers; bei Mangan in grösserer Menge setzt sich Superoxyd desselben an der positiven Elektrode ab. Während unreines Kupfer (Schwarzkupfer) und kupferhaltige Geschicke bei der Elektrolyse nichts Abweichendes zeigen, so schlägt sich aus salpetersaurer, aber schwefelsäurefreier Lösung von Feinkupfer das Kupfer sowohl bei starken, als auch bei schwachen Strömen undicht, sogar schwammförmig nieder, bei Zusatz von Schwefelsäure aber cohärent. Geschah die Fällung des Kupfers in einem Platingefässe, so kann man dasselbe behufs Trocknens des Metallüberzuges sofort auf ein schon siedendes Wasserbad bringen und nach 20—30 Min. langem Verweilen in einem Exsiccator wägen. — Macintosh hat gefunden, dass, wenn man nach Classen's Vorschlag (S. 238) zur Kupferlösung Oxalsäure oder Weinsteinsäure setzt, die Resultate um 1 Proc. zu hoch ausfallen, indem sich durch elektrolytische Zerlegung der organischen Säure eine stickstoffhaltige Kohlenstoffverbindung mit dem Kupfer ausscheidet. — Riche elektrolysirt die auf 60—90° C. (bei Anwesenheit von Eisen auf nicht über 70° C.) erhitzte Kupferlösung mittels eines einzigen Bunsen'schen Elementes und trocknet den Kupferniederschlag bei 50 bis 60° C. — Hartmann beseitigt die Polarisation unter Anwendung unlöslicher Anoden durch Sättigung der Kupfervitriollösung mit schwefliger Säure. — Das Trocknen des Kupfers geschieht zweckmässig durch Einhalten des Platinkegels in eine erhitzte Metallschale.

Verhalten des Cu_2 S.

c) Sulfürprobe[2]) (S. 242, 616). Nach Hampe entsteht eine constante Verbindung von Cu_2 S, wenn man das Schwefelkupfer mit

1) Trennung von Kupfer und Wismuth in Fresen. Ztschr. 1883, S. 495. Bestimmung des ersteren als Oxyd ebend. S. 252. 2) Chem.-Ztg. 1885, Nr. 81 (Hampe). Chem.-Ztg. 1881, S. 979. Liebig's Annalen 1885, S. 1 (Raschig). B. u. h. Ztg. 1883, S. 420 (Troilius). Mohr-Classen, Titrirmethode 1886, S. 732. Prüfung der Pyrite auf Kupfer und Arsen in Chem.-Ztg. 1887, Nr. 46 (Nahnsen).

Schwefel etwa 1/2 Stunde im Wasserstoffstrome bei mässig hoher Temperatur glüht und höchstens 0,25 g der Bestimmung unterwirft. Glüht man bei steigender Temperatur anhaltend, so scheidet sich schliesslich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff metallisches Kupfer in Moosform ab. Eine Temperatur und Zeitdauer, bei welcher Schwefelkupfer im Wasserstrome sehr leicht in $Cu_2 S$ übergeht, reicht bei Zuleitung von Kohlensäure zur vollständigen Ueberführung in diese Verbindung nicht aus; in stärkerer Rothgluth aber entsteht auch in trockener luftfreier Kohlensäure zunächst $Cu_2 S$ und dieses zersetzt sich dann allmählich weiter. In reinem Kohlenoxydgas erleidet $Cu_2 S$ keine nennenswerthe Veränderung. Nach Le Chatelier schmilzt $Cu_2 S$ bei 1100° C. — Bei Untersuchung von Riotintokiesen nach der Sulfürprobe zieht man wohl einen vorhandenen, sich gleichbleibenden Gehalt an Wismuth ab. — Troilius bestimmt einen Kupfergehalt in Stahl durch Fällen des Kupfers mit unterschwefligsaurem Natrium als Sulfür und Oxydiren desselben zu Oxyd. Mit Schwefelwasserstoff heiss gefälltes Schwefelkupfer läuft beim Auswaschen mit heissem Wasser nicht trübe durch; bei längerem Auswaschen empfiehlt sich ein Zusatz von etwas Salzsäure, um das Schwefelkupfer in einen colloidalen Zustand überzuführen. Modificationen.

d) Rhodanürprobe (S. 246).[1] Zur Beschleunigung der Probe kann man, statt Abdampfens der Schwefelsäure, mit verdünnter Natronlösung bis zur Rothfärbung oder Entstehung eines schwachen Eisenniederschlages, der sich demnächst in der schwefligen Säure wieder löst, neutralisiren. Man lässt den Niederschlag von Rhodankupfer 1/4—1/2 Stunde sich absetzen und glüht denselben nach dem Auswaschen und Trocknen mit Filterasche (einfacher als im Wasserstoffstrome mit Schwefel) in einem bedeckten Röstscherben unter der Muffel stark, wo sich alsdann $Cu_2 S$ bildet. Statt schwefliger Säure kann man schwefligsaures Ammonium oder Natrium anwenden. Modificationen.

2) Maassanalytische Proben, und zwar

a) Schwefelnatriumprobe (S. 249). Zur besseren Erkennung des Reactionsendes fällt Casamajor[2]) das Kupfer aus einer alkalischen, Weinsäure enthaltenden Lösung, indem eine Lösung von 173 g Seignettesalz in Wasser mit 480 ccm Natronlauge von 1,14 spec. Gew. versetzt, das Gemisch auf 1 l verdünnt, die Probelösung mit dem Gemisch im Ueberschuss versetzt, die tiefblaue Flüssigkeit in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt und dann mit Schwefelnatrium titrirt wird. Modification.

b) Cyankaliumprobe[3]) (S. 251). Nach Peters üben 4 1/2 Proc. Zink noch keinen merklichen Einfluss auf das Proberesultat aus; 5 Proc. Zink in einem quarzigen Kupfererz verursachten einen constanten Fehler von 0,22 Proc., welcher aber mit steigendem Zinkgehalt grösser wird. So gab z. B. ein zinkfreies Erz 11,6 Proc., dasselbe bei 20 Proc. Zink 13,80 Proc. Kupfer. Arsen und Antimon in geringen Mengen, z. B. 1 Proc. und weniger, veranlassen eine Differenz von 1/2—1 1/2 Proc. Kupfer und mehr, und bei grösseren Mengen wird die Einfluss fremder Stoffe.

---

1) Jahrb. d. k. k. Bergakademien zu Leoben u. s. w. 1887, S. 24. 2) Chem. News 45, 167. 3) Engin. and Min. Journ. 1885, Vol. 39, Nr. 16 und 17; B. u. h. Ztg. 1885, S. 366 (Peters); B. u. h. Ztg. 1884, S. 200 (Beringer); 1886, S. 454 (Wendt); 1886, S. 53 (Low).

Probe unbrauchbar. Bei dem Fällen mit Ammoniak niedergeschlagenes Eisenoxydhydrat hält immer Kupfer zurück und zwar um so mehr, je höher die Menge des ersteren, weshalb der Niederschlag nochmals gelöst werden muss. Es gaben bei einfacher und doppelter Fällung resp. Kupferkies 21,2 und 23,7, Bournonit 37,8 und 42,4, Schachtofenstein 27,7 und 31,2, Flammofenstein (Bronzestein) 46,4 und 47,4, Blaumetall 57,7 und 58,2, Weissmetall 74,7 und 75,2, Regulus 86,2 und 86,4, Schwarzkupfer 97,2 und 97,2 Kupfer. Bei Abwesenheit von Zink, Antimon und Arsen giebt diese einfache Probe hinreichend genaue Resultate und eignet sich auch zur Bestimmung geringer Kupfermengen in Schlacken. — Wendt und Low empfehlen die von Steinbeck modificirte Probe (S. 253), welche gleiche Resultate wie die elektrolytische geben soll, nämlich Fällung des Kupfers aus schwefelsaurer Lösung durch Zink, Auflösen des Kupfers in Salpetersäure, Uebersättigen mit Ammoniak und Titriren der Lösung mit Cyankalium, Bestimmung des Eisens im Filtrate von der Zinkfällung durch Titriren desselben mit doppelt chromsaurem Kalium.

Modification.

Modification.

c) Weil's Zinnchlorürprobe[1]) (S. 254). Zur Vermeidung von Verlusten durch Spritzen der Flüssigkeit beim Eindampfen mit Schwefelsäure wird die Probe in Königswasser oder Salpetersäure gelöst, der grösste Theil der Säure durch Abdampfen bis fast zur Trockne entfernt, der Rest auf 250 ccm verdünnt, 10 ccm davon mit Salzsäure so weit eingedampft, bis die Dämpfe Jodkaliumkleisterpapier nicht mehr bläuen, ein gleiches Volumen Salzsäure zugesetzt und titrirt. Die Probe empfiehlt sich, bei der Veränderlichkeit des Zinnchlorürs, besonders, wenn viele Proben gleich hintereinander auszuführen sind.

Aeltere Proben.

d) Sonstige Proben.[2]) Die schon von Schwarz angegebene Titrirprobe mit xanthogensauren Alkalien ist von Grote, Aaron und Prescott, sowie die Brown'sche Probe von Westmoreland neuerdings wieder empfohlen.

Modification.

3) Colorimetrische Proben (S. 261). Perillon[3]) bestimmt einen Kupfergehalt in Eisencarbureten durch Behandeln von 5 g Substanz mit concentrirter Salzsäure, Filtriren, Auftröpfeln von einigen ccm heisser Salpetersäure auf das Filter, Austreiben der Salpetersäure durch Eindampfen mit Salzsäure, Vereinigen der beiden salzsauren Lösungen, Fällen des Kupfers durch Schwefelwasserstoff bei 80° C., Trocknen, Oxydiren des Schwefelkupfers im Platintiegel, Auflösen in wenig Salpetersäure und einigen Tropfen Schwefelsäure, Erhitzen auf 200—300° C. bis zum Austreiben von Schwefelsäure, Zusatz von Ammoniak, Verdünnen auf 10 ccm, Filtriren und Vergleichen des Filtrates in einem Eggertz'schen Rohre (S. 264) mit Musterflüssigkeiten. — Das Ammoniak darf keine organischen Stoffe enthalten, weil sonst bei Salpetersäurezusatz eine rothe Färbung eintritt.

---

1) Mohr-Classen, Titrirmethode 1886, S. 231. Revue univers. des mines etc., Juli und Aug. 1882, p. 191 (Weil). 2) Liebig's Ann. d. Chem. 190, 218 (Grote); Dingl. Journ. 260, 182; B. u. h. Ztg. 1886, S. 321 (Westmoreland). Min. and scientif. Press 1883, Vol. 47, Nr. 23—25 (Aaron); 1884, Vol. 48, Nr. 6 (Prescott). 3) B. u. h. Ztg. 1886, S. 31 (Perillon). Eng. and Min. Journ. 1885, Vol. 39, Nr. 16 (Erzprobe).

III. NICKEL UND KOBALT.

Nasse gewichtsanalytische Proben.

1) Elektrolytische Probe[1]) (S. 277). Man fügt zur schwefelsauren Lösung von Nickel und Kobalt Ammoniak in grossem Ueberschuss und wendet anfangs einen schwachen Strom an, damit sich zunächst ein cohärenter, nicht pulveriger Niederschlag auf dem Platin bildet, dann einen starken Strom zur völligen Ausscheidung der Metalle (S. 281). Zuerst fällt Kobalt, dann Nickel und Kobalt zusammen. — Classen concentrirt eine schwefelsaure Lösung, nachdem nöthigenfalls mit Schwefelwasserstoff gefällt worden, auf etwa 50 ccm bei einem Gehalt von etwa 0,1 g Kobalt und Nickel, neutralisirt die freie Säure mit Kalilauge, fügt oxalsaures Ammonium im grossen Ueberschuss hinzu, erhitzt, löst in der Flüssigkeit noch 3—4 g festes oxalsaures Ammonium und schlägt durch den elektrischen Strom mit zwei Bunsenelementen innerhalb 1 Stunde 0,1 g Kobalt und Nickel in einer als negative Elektrode dienenden Platinschale bei einer positiven Elektrode in Gestalt eines Platinbleches von etwa 4,5 cm Durchmesser nieder. Die Fällung ist beendigt, wenn Schwefelammonium in einem Tröpfchen Flüssigkeit kein Metall mehr anzeigt. — Auch ohne Zusatz von oxalsaurem Salz lassen sich die Metalle aus von Salzsäure freier ammoniakalischer Lösung fällen, indem man zu der mit Ammoniak neutralisirten Flüssigkeit 15 ccm starke Ammoniakflüssigkeit setzt und zur besseren Stromleitung etwa 5 g schwefelsaures Ammonium hinzugiebt. Bei grösseren Metallmengen ist das die Flüssigkeit enthaltende Gefäss in kaltes Wasser zu stellen. — Moore[2]) fällt bei Anwesenheit von Nickel und Zink in einer Lösung beide durch Schwefelammonium, löst den Niederschlag in Cyankalium auf, fällt aus der Lösung durch Essigsäure und essigsaures Natrium Schwefelzink und scheidet das im Filtrat in ammoniakalische Lösung gebrachte Nickel durch Elektrolyse aus. Modificationen.

2) Sonstige nasse Proben[3]) (S. 285). Galbraith löst zur Bestimmung des Nickels in neucaledonischen Erzen dieselben in Salzsäure, filtrirt, neutralisirt, erhitzt, versetzt mit Schwefelcalcium (nicht Fällen mit Schwefelwasserstoff), decantirt oder filtrirt, behandelt den Niederschlag mit verdünnter Salzsäure (1 : 4), filtrirt, wäscht das Schwefelnickel aus und bestimmt dasselbe als Sulfat. — Winkler's maassanalytische Probe (S. 289) zur Bestimmung des Kobalts liefert, wenn man mit nicht zu grossen Mengen arbeitet, zwar nicht ganz scharfe, aber brauchbare Resultate. Bei stärkerem Vorwalten des Nickels fällt der Kobaltgehalt zu hoch aus und muss man alsdann das Kobalt vorher durch salpetrigsaures Kalium abscheiden, den Niederschlag in Salzsäure lösen, die Lösung zur Trockne dampfen, mit Wasser aufnehmen und titriren. Salpetersäure, Schwefelsäure und Mangan müssen abwesend sein. Sulfatprobe.

1) Bericht d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 1622 (Classen); Chem.-Ztg. 1882, Nr. 92; B. u. h, Ztg. 1885, S. 11 (Moore). Schnelle Methode f. Neusilber in Chem.-Ztg. 1885, Nr. 84 (Moore); Fresen. Ztschr. 1882, S. 116 (Riche). 2) Mohr-Classen, Titrirmethode 1886, S. 759. Rammelsberg, quant. Analyse 1886, S. 92. 3) Journ. Soc. chem. Ind. 1882, S. 346 (Galbraith). Bestimmung des Nickels auf vernickelten Eisenwaaren in Chem.-Ztg. 1886, Nr. 49; B. u. h. Ztg. 1886, S. 342 (Köbrich); Analysirverfahren für Nickel in Repert. analyt. Chem. 1886, S. 423; B. u. h. Ztg. 1886, S. 451 (Langbein). Auffindung kleiner Mengen Nickel und Kobalt in Fresen. Ztschr. 1881, S. 386; B. u. h. Ztg. 1881, S. 327 (Donath). Winkler, Maassanalyse 1883, S. 72.

IV. SILBER.

A. Trockene Proben (S. 295).

Flussmittel. 1) Ansiede- und Tiegelprobe[1]) (S. 296, 315). Als Flussmittel für Tiegelproben empfiehlt Stone ein Gemenge von 9 Soda, 3 Boraxglas und 1 Weinstein, welches zu $^2/_3$ zu $^1/_3$ des Erzes und bei einem Schwefelgehalt desselben noch 2 oder 3 eiserne Nägel zugefügt werden. — Messprobe. Zur Bestimmung geringer Silbergehalte verbleit Föhr 5—10 g Erz durch Ansieden oder Tiegelschmelzen, treibt den Bleikönig theilweise ab, dann vollständig auf einer zweiten Kapelle, um ein rundes Korn zu erhalten, welches auf einem Plattner'schen Elfenbeinmaassstabe gemessen wird. — Görz hat vergleichende Versuche mit der Ansiede- und Tiegelprobe für Krätzen (S. 13, 304, 318, 609) angestellt, welche ergeben haben, dass man zweckmässig nicht kohlehaltige, edelmetallreiche und das Edelmetall chemisch gebunden enthaltende Aschen nach der Ansiedemethode, alle hochkohligen Abgänge dagegen in Bleituten verschmilzt, da solche bei der Ansiedeprobe spritzen. Das Schmelzen im Tiegel erfordert die Anwendung grösserer Flussmenge (4 Potasche und 1 Mehl oder 13 Potasche, 10 Soda und geringe Mengen Borax und Salpeter, bei nicht kohlehaltigen wohl etwas Holzkohlenpulver). Das Verhältniss der Flussmenge zur Einwage des Probematerials schwankt zwischen 1 : 2 und 1 : 5. Während die Schlacke vom Tiegelschmelzen, in relativ grosser Menge erfolgend, wägbare Spuren von Edelmetall zurückhält, so findet bei der Ansiedeprobe ein wesentlicher Edelmetallverlust nicht statt und zeigen die gefundenen Werthe bei ersterer eine grössere Gleichmässigkeit, als die durch die Tiegelschmelzung erhaltenen. — Während beim Abtreiben von Legirungen der Silberverlust durch Kapellenzug in Anrechnung kommt, bleibt derselbe bei Erz- und Krätzproben ausser Ansatz. Die hierdurch entstehenden Fehler sind um so ungleichmässiger und grösser, als bei der gleichen Probe das Gewicht des abzutreibenden Bleikönigs ein ganz verschiedenes und im Verhältniss zu den zu oxydirenden unedlen Metallen ein viel zu hohes sein kann. Die Grösse des Kapellenzuges wechselt mit der Höhe der Temperatur in der Muffel. Um die geeignete Temperatur festzustellen, empfiehlt es sich, Blei mit einem bestimmten zugesetzten Silbergehalt bei verschiedenen Temperaturen abzutreiben, um so zu erfahren, bei welcher Temperatur der geringste Silberverlust stattfindet (Hitzeregulator S. 11). Man sucht dann diesen Temperaturgrad beim Abtreiben der Hauptprobe zu erhalten und treibt gleichzeitig eine gleich grosse Menge Blei ab, welcher man einen ungefähr gleichen Silbergehalt, wie ihn die Hauptprobe hat, zusetzt. Den Silberverlust der Gegenprobe rechnet man dem gefundenen Silbergehalt der Hauptprobe zu.[2]) — Nach der Färbung der Kapellen hat man den Kupfergehalt des Werkbleies colorimetrisch ermittelt.[3])

(Randbemerkungen: Krätzprobe. — Abtreiben.)

---

1) Fresen. Ztschr. 1883, S. 195; B. u. h. Ztg. 1883, S. 261 (Föhr); B. u. h. Ztg. 1886, S. 441 (Görz); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, S. 387 (v. Riemsdijk); Chem.-Ztg. 1885, S. 301 (Ledebur); B. u. h. Ztg. 1887, S. 35 (Roberts). 2) B. u. h. Ztg. 1887, S. 200. 3) Eng. and Min. Journ. 1883, Vol. 47, Nr. 6.

Auf Andreasberger Silberhütte ist die Erfahrung gemacht, dass der Verlust durch Kapellenzug sich wesentlich vermindert, wenn man vor dem Aufsetzen des Probekönigs auf die Kapelle etwa 3 Ctr. silberfreies reines Blei in derselben abgetrieben hat. — Nach v. Riemsdijk kann Silber mit nicht mehr als 0,015 Platin cupellirt werden, zeigt aber nicht regelmässig den Silberblick, wenn es ausserdem noch Gold und Kupfer enthält. Dem Silber ist ein Palladiumgehalt bis 0,100 bis 0,150 bei der Cupellation nicht schädlich. — Das infolge eines Sauerstoffgehaltes eintretende Spratzen des Silbers lässt sich nach Ledebur aufheben oder doch mindern, wenn man einen anderen Körper zusetzt, der zum Sauerstoff sehr verwandt ist, z. B. Kupfer oder Zink. Nicht immer lässt sich aber die Gasentwickelung ganz vermeiden, wenn das Sauerstoff lösende Metall in grossem Ueberschusse vorhanden ist und andauernd mit der Luft in Berührung kommt, somit die Sauerstoffaufnahme sich erneuert. — Hinsichtlich der Beweglichkeit von Gold und Silber in geschmolzenem Blei hat Roberts beobachtet, dass die Metalle im geschmolzenen Zustande mit sehr verschiedener Geschwindigkeit in einander eindringen; Antimon und Kupfer bewegen sich mit relativer Langsamkeit, Gold und Silber in Blei und Wismuth aber so lebhaft, dass die Bewegung eher der Diffusion von Gasen in einander, als der eines Salzes in einer Flüssigkeit gleicht.

2) Münzprobe[1]) (S. 324). Die Beurtheilung der Temperatur im Muffelofen, welche auf die Silberverluste wesentlich influirt, wird durch den Wechsel des Lichtes bei verschiedener Tageshelle und Tageszeit häufig erschwert, zur Vermeidung welchen Uebelstandes von Taylor[2]) an Gasmuffelöfen ein Hitzeregulator (S. 12) angebracht ist, welcher gestattet, constante Temperaturen zu erhalten, wie sie zum Schmelzen von Kupfer, Gold oder Silber erforderlich sind, oder rasch eine Temperatur in die andere überzuführen. Die Einrichtung beruht auf der Ausdehnung und Zusammenziehung eines durch die Muffel gehenden Platinstabes, welcher bei seiner Bewegung mittels Hebelwerkes u. s. w. den Gaszutritt regulirt. Der Apparat ist in der New Yorker Münze in Anwendung. Hitzeregulator.

B. Nasse Proben.

1) Maassanalytische Proben für Legirungen.

a) Gay-Lussac's Chlornatriumprobe[3]) (S. 335) hat Whittel zur Beschränkung des Zeitverlustes durch Abwartenmüssen der völligen Klärung der Flüssigkeit, bevor ein neuer Tropfen Zehntlösung zugesetzt wird, dahin modificirt, dass die silberhaltige Lösung in abgesonderten, neben einander gestellten Gefässen in fünf gleiche Theile getheilt und beispielsweise in das erste Gefäss 3 ccm, ins nächste 4 ccm, ins folgende 5 ccm der Salzlösung u. s. f. zugesetzt werden. Nach dem Verschwinden der Trübung wird $^1/_2$ ccm der gleichen Salzlösung jedem Gefässinhalte hinzugefügt, wo dann die Gefässe, 1, 2 und 3 vielleicht noch Spuren von Silber zeigen, nicht aber Nr. 4 und 5. Die Beschleunigung.

1) Trockene und nasse Silberproben in der Londoner Münze, in Eng. and Min. Journ. 1883, Vol. 35, Nr. 26 (Roberts). Ueber Münzwesen: Schlösser, die Münztechnik. Hannover 1884. v. Ernst, die Münzen. Prag 1882. v. Ernst, münztechn. Notizen in Oestr. Ztschr. 1885. Nr. 48; 1887, Nr. 21. Barth in Oest. Ztschr. 1881, Nr. 29, 42. Werth fremder Münzen in Eng. and Min. Journ. 1883, Vol. 35, Nr. 1. 2) Engin. and Min. Journ. 1886, Vol. 42, p. 147 (mit Abbildung). 3) Mohr-Classen, Titrirmethode 1886, S. 418. Scient. Amer. 1882 (Whittel).

ganze für Nr. 3 verwendete Normallösung fünf Mal genommen, ergiebt den Silbergehalt der Legirung.

Vergleichung mit der Gay-Lussac-Probe.

b) Volhard's Rhodanprobe[1] (S. 348). Bei einer Vergleichung der Gay-Lussac'schen und der einfacheren Volhard'schen Probe ist durch vielfache Untersuchungen, namentlich von Riederer und Lindemann, dargethan, dass beide mit gleicher Genauigkeit auszuführen sind und die Silbergehalte sich bis auf $^1/_{1000}$ genau bestimmen lassen. Es ist jedoch für ein ungeübtes Auge leichter, die Trübung bei ersterer, als einen bestimmten Farbenton bei letzterer zu erkennen, namentlich wenn viel Kupfer vorhanden und nicht zweckmässig verdünnt ist. Torrey giebt der Gay-Lussac'schen Probe den Vorzug. — Zur Wiedergewinnung des Silbers aus den Niederschlägen mit Rhodanalkalien (S. 352) sind Methoden von Kniest und Schucht angegeben.

Trennung von Silber und Kupfer.

c) Quessaud's Ferrocyankaliumprobe[2]). Dieselbe gestattet die gleichzeitige Bestimmung von Silber und Kupfer in ein und derselben Lösung, darauf beruhend, dass durch das Reagens zuerst das Silber ausgefällt wird und der rein weisse Niederschlag einen blassfleischrothen Ton annimmt, wenn die Kupferfällung beginnt, worauf man letztere bei immer Dunklerwerden des Niederschlages fortsetzt, bis die Flüssigkeit über dem Niederschlage infolge Löslichkeit einer Spur des Ferrocyankupfers in Ferrocyankalium röthlich erscheint.

2) Gewichtsanalytische Proben (S. 352).

Einfluss fremder Metalle.

a) Behufs elektrolytischer Bestimmung[3]) des Silbers fügt Kiliani, um einen Absatz von Silbersuperoxyd aus neutralen oder schwachsauren Lösungen neben metallischem Silber auf der Kathode zu verhindern, der Lösung salpetersaures Blei in solchem Verhältniss zu, dass mehr davon vorhanden ist, als die dem Silber äquivalente Menge beträgt, wo sich dann nur Bleisuperoxyd auf der Anode abscheidet. Man kann auf diese Weise Silber bei Gegenwart aller Metalle, ausser Gold, Platin und Quecksilber bestimmen, und zwar in derselben Lösung nur durch Aenderung der elektromotorischen Kraft nach einander Silber, Kupfer und Blei. Man fällt zunächst aus neutraler salpetersaurer Lösung mit geringer elektromotorischer Kraft Silber, wechselt dann die Kathode, setzt 10 Volumproc. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zu und fällt mit beliebig verstärkter elektromotorischer Kraft Kupfer als Metall auf der Kathode und Blei als Superoxyd auf der Anode. Wismuth fällt gleichzeitig mit dem Kupfer, lässt sich aber leicht als basisch salpetersaures Salz abscheiden. Kiliani zieht dieses Verfahren dem unten erwähnten Krutwig'schen in allen Fällen, dem Volhard-Balling'schen in dem Falle vor, dass neben Silber auch Kupfer und Blei bestimmt werden sollen.

Modificationen.

Schucht elektrolysirt die Rhodanverbindung des Silbers unter Zusatz von Schwefelsäure in einer Platinschale als Kathode und einem engmaschigen Platindrahtnetze als Anode. Der in der Schale anfangs

---

1) Rammelsberg, quant. Analyse 1886, S. 60; Mohr-Classen, Titrirmethode 1886, S. 443. Winkler, Maassanalyse 1883, S. 67. B. u. h. Ztg. 1883, S. 228 (Torrey). Fresen. Ztschr. 1881, S. 270 (Kniest); 1883, S. 492 (Schucht); Liebig's Annalen 190, 20 (Riederer).
2) Fresen. Ztschr. 1881, S. 270. 3) B. u. h. Ztg. 1883, S. 401 (Kiliani); Fresen. Ztschr. 1883, S. 491 (Schucht); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1882, S. 307, 1264 (Krutwig); Chem.-Ztg. 1886, S. 822, 1065 (Thilo); 1887, S. 560 (Weiss); Oestr. Ztschr. 1879, S. 325 (Volhard-Balling).

entstehende braunschwarze Niederschlag von Schwefelsilber verschwindet alsbald unter Silberreduction wieder. Classen elektrolysirt mittels eines Bunsen'schen Elementes (80—100 ccm Knallgas pro Stunde) eine Lösung, welche entstanden ist durch Fällen einer neutralen Silberlösung mit oxalsaurem Ammonium und Auflösen des gut ausgewaschenen Niederschlages in einer Mischung von Cyankalium und Ammoniak.

Werkblei.

b) Zur Silberbestimmung im Werkblei oder im beim Schmelzen von Erzproben (z. B. 20—25 g Erz mit Weinstein, Soda und Borax im eisernen Tiegel) erhaltenen Blei löst Krutwig dasselbe in Salpetersäure, schlägt aus der Lösung durch Natronlauge eine gelbbraune Verbindung von $Pb\,Ag_2\,O_2 + 2\,H_2\,O$ (bleiigsaures Silber) nieder, decantirt, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, löst in Salpetersäure, fällt das Silber als Chlorsilber, wäscht durch heisses Wasser vorhandenes Chlorblei aus und wägt das Chlorsilber oder elektrolysirt dasselbe in Cyankaliumlösung. Nach diesem Verfahren ergab sich der Silbergehalt aus einem Erze zu 0,013 und 0,0138 g, beim Cupelliren zu 0,012 g. Krämer und Bannow behandeln 200 g Blei mit soviel Salpetersäure, dass 5—10 g ungelöst bleiben, lösen den alles Silber enthaltenden Rückstand in Salpetersäure, verdünnen und fällen das Silber durch eine Lösung von Chlorblei als Chlorsilber. — In Kiesabbränden ermittelt Thilo den Silbergehalt durch Behandlung von 300—500 g Substanz mit Bromwasser, Vernichten des überschüssigen Broms durch Ammoniak, Lösen des Bromsilbers in concentrirter Chlorammoniumlösung, Filtriren, Fällen der Lösung durch Zink, Schmelzen des getrockneten, Silber und Kupfer enthaltenden Niederschlages mit Cyankalium und Boraxglas in einem Chamottetiegel, Auflösen des Königs in Salpetersäure, Fällen des Silbers durch einige Tropfen Salzsäure oder elektrolytisch nach Kiliani's Verfahren. Rohe Kiese sind vorher zu rösten. — Weiss löst 150 bis 300 g Schwefelkies (Pyrit) in Salpetersäure, fällt das Silber (30—40 g in 1000 kg) als Jodsilber, löst dasselbe wieder auf und befreit es von Spuren Kupfer durch Ausfällen mit Chlornatrium. Zur Bestimmung sonstiger Substanzen in den Kiesen löst man 5—10 g in Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. unter Zusatz von 10 ccm Schwefelsäure, behandelt die abgerauchte Masse mit Wasser und Alkohol, filtrirt, zieht aus dem Rückstande durch ammoniakalisches weinsaures Ammoniak schwefelsaures Blei aus und bestimmt das Blei in bekannter Weise daraus. Aus dem Filtrate schlägt man nach Behandlung desselben mit saurem schwefligsaurem Natrium das Kupfer als Rhodanür nieder und scheidet dasselbe nach dem Auflösen des Niederschlages elektrolytisch ab. Arsen und Antimon werden alsdann durch Schwefelwasserstoff gefällt, in Chlorverbindungen übergeführt, mit Eisenchlorürlösung Arsenchlorür abdestillirt und daraus das Arsen bestimmt, sowie aus dem Rückstande das Antimon.

Kiesabbrände.

Schwefelkiese.

V. GOLD.

A. Trockene Proben.[1])

Ansiedeprobe.

1) Ungarische Goldsolutionsprobe (S. 358). Sehr geringe Goldgehalte lassen sich nach Schelle bei Anwesenheit von Antimon im Erze mit dem Ruprecht'schen Goldsolutionsflusse nicht bestimmen, sondern man muss 500 Proben à $^1/_2$ Probircentner ansieden, die 500 Bleikönige durch Verschlacken bis auf 60 Stück concentriren und diese dann abtreiben. — Balling hat in seinen Fortschritten im Probirwesen S. 109 die in Schemnitz und im Klausenburger Bergdistrict geltenden Ausgleichungsbestimmungen bei Gold- und Güldisch-Silberproben mitgetheilt.

Ausgleichungsbestimmungen.

Bestimmung von Gold, Silber u. Iridium.

2) Zinnstein von Victoria wurde von Pufahl in der Weise auf Gold probirt, dass 10 g Erz in 4 Portionen von je 2,5 g mit dem 30fachen Gewicht Probirblei und 25 Proc. Borax angesotten, das Werkblei concentrirt und abgetrieben wurde, wobei 0,023 Proc. Gold gefunden wurden. Ein nahezu gleicher Gehalt, 0,024 Proc., ergab sich, als 100 g Erz nach dem Rösten mit 20 g Holzkohlenpulver geglüht, mit 75 g Cyankalium im hessischen Tiegel im Windofen geschmolzen (S. 483), der erfolgte König mit reiner Salzsäure bis zum Aufhören der Wasserstoffentwickelung digerirt, der Rückstand abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und mit wenig Probirblei abgetrieben wurde. Dasselbe Resultat erfolgte nach Bärwald, als 100 g Erz im Wasserstoffstrome reducirt und nach Behandlung der Masse mit Salzsäure in dem titan- und goldhaltigen Rückstande das Gold auf gewöhnlichem analytischen Wege bestimmt wurde. Dagegen erhielt man nur $^1/_4$ dieses Goldgehaltes, wenn man das geröstete Erz mit Königswasser oder Salzsäure und chlorsaurem Kalium behandelte und in der Lösung das Gold analytisch bestimmte, aus welchem Verhalten hervorgeht, dass das Gold zum grössten Theile in feinster Zertheilung im Zinnstein eingesprengt und nicht nur mechanisch mit demselben zusammengewaschen ist. Es wird nach Vorstehendem in vielen Fällen das mittels der Ansiedeprobe und Cupellation aus 5—10 g Erz erhaltene Resultat genügen; für die ganz exacte Goldbestimmung aber ist es erforderlich, eine grössere Menge Erz zuvor auf Zinn zu verschmelzen. Muss ein Schwefel- oder Kupferkies enthaltendes Erz nach dem Rösten wiederholt mit Salzsäure behandelt werden (S. 486), so kann das entstandene Eisenchlorid geringe Mengen Gold und auch Platin auflösen (S. 362), in welchem Falle die Lösung mit einem Ueberschuss von wässeriger schwefliger Säure zu versetzen, $^1/_2$ Stunde zu kochen und das Gold als Metall durch Schwefelwasserstoff zu fällen ist, während etwa in Lösung gegangenes Silber gleichzeitig als Sulfid fällt (0,003 Proc. Ag im Zinnstein). Ein Iridiumgehalt im Zinnerz wurde als Iridiumsalmiak abgeschieden durch Auflösen des Goldes in Königswasser, Abdampfen mit Zusatz von Salmiak und Wiederaufnehmen mit wenig Wasser.

---

1) B. u. h. Ztg. 1883, S. 602 (Schelle); 1886, S. 173 (Pufahl); 1887, S. 200 (Torrey). Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, S. 387 (v. Riemsdijk).

3) Einwirkung von Platinmetallen beim Cupelliren. Nach v. Riemsdijk lässt ein Platingehalt über einige Hundertstel im Gold auf der Kapelle bleihaltiges Gold erfolgen; Palladium über 0,02 bis 0,025 Thln. hinterlässt ein bleiisches Goldkorn, zu vermeiden durch einen Silberzusatz; rhodiumhaltiges Gold lässt sich nicht cupelliren; Iridium, Osmium und Ruthenium legiren sich nicht mit Gold, und selbst unter Zusatz von Kupfer und Blei cupellirt, hält Gold eine Spur Ruthenium zurück. Bei Behandlung von platinhaltigem Gold mit Salpetersäure wird die Lösung nicht strohfarben, wenn nicht Palladium zugegen ist, sondern braun von gelöstem Golde. Schon 0,025 Proc. Blei[1]) machen Gold spröde. Verhalten der Platinmetalle.

4) Torrey hat auf die Quellen von Goldverlusten bei der Quartscheidung hingewiesen und Mittel zu deren Beseitigung angegeben. Goldverluste.

B. **Nasse Proben.**

1) Maassanalytische Probe von v. Jüptner.[2]) Dieselbe beruht auf der Reduction des Goldes aus neutraler Goldchlorürlösung durch schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak (Ammonium-Ferrosulfat), welches man im Ueberschuss zusetzt und den nicht oxydirten Theil von Eisenoxydul mit Chamäleon zurücktitrirt ($2\,AuCl_3 + 6\,FeSO_4 = 2\,Au + Fe_2Cl_6 + 2\,[Fe_2(SO_4)_3]$). Chamäleonprobe.

2) Carnot's colorimetrische Probe.[3]) Dieselbe beruht darauf, dass eine Goldlösung bei Zusatz von wässerigem Phosphorwasserstoff eine schöne Rosafärbung annimmt. Man behandelt die goldhaltige Substanz mit Königswasser, verdünnt, filtrirt, dampft nach Zusatz von Salpetersäure zur Trockne, glüht den Rückstand, löst das entstandene metallische Gold in Chlorwasser, verdampft das überschüssige Chlor und untersucht die Lösung colorimetrisch nach Zusatz von wässerigem Phosphorwasserstoff, indem man Normalflüssigkeiten mit 0, 1, 2, 3—9, 10 Zehntel mg Gold in 100 ccm Flüssigkeit verwendet. Verfahren.

VI. PLATIN.

Nasse Proben[4]) (S. 390). Die genaue Bestimmung des Platins aus Lösungen der Platinmetalle, welche noch andere Metalle enthalten, wird dadurch erschwert, dass beim Niederschlagen derselben immer grössere oder geringere Mengen der letzteren mit niedergerissen werden und sich durch Auswaschen nicht entfernen lassen. Fällt man z. B. aus einer eisenhaltigen Lösung Platinsalmiak, so ist derselbe immer stark eisenhaltig. — Reinhardt schliesst iridhaltiges Platin durch Schmelzen mit Zink, Weglösen des letzteren mit Salzsäure und Behandeln des Rückstandes mit Königswasser auf. Auch hat man Osmirid auf diese Weise aufgeschlossen. — Ein rasch auszuführendes und ge- Einfluss fremder Substanzen. Aufschliessen mit Zink.

---

1) Oestr. Ztschr. 1887, S. 258 (Roberts). 2) Oestr. Ztschr. 1880, S. 182. 3) Compt. rend. 98, 169; Oestr. Ztschr. 1884, Nr. 4. 4) Chem.-Ztg. 1885, S. 1557 (Jawein); 1887, S. 52 (Reinhardt); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1882, S. 1752. Elektrolyse in Dingl. Journ. 259, 95 (Classen). B. u. h. Ztg. 1879, S. 372 (Perry). Iridium in Münzmetallen in B. u. h. Ztg. 1887, S. 255.

Rasches Verfahren.

naue Resultate gebendes Verfahren zur Bestimmung des Platins in seiner Verbindung mit Osmirid und Gold besteht nach Perry darin, 100—200 mg Legirung mit so viel Silber, dass dessen Menge das Dreifache vom Goldgehalt beträgt, und mit Blei, zuletzt recht heiss, abzutreiben, wo dann der Gewichtsverlust die in der Legirung befindlichen unedlen Metalle bestimmt. Durch den Silberzusatz wird ein Erfrieren der Probe verhindert und ein vollständiges Abtreiben ermöglicht. Nimmt man zu viel Silber, so erhält man keinen geschlossenen König und die Schwierigkeit des Abtreibens, sowie der Silberverlust wachsen mit der Grösse der abzutreibenden Masse. Der flach gehämmerte und nach dem Ausglühen in Röllchenform gebrachte König wird mit concentrirter Schwefelsäure mehrere Minuten wie bei der Goldprobe gekocht und der von Silber befreite Rückstand gewaschen, geglüht, gewogen, mit der 12 fachen Menge Silber vom Platingehalte durch Abtreiben mit Blei legirt und der in Röllchenform gebrachte König zunächst mit Salpetersäure von 1,16 spec. Gew., dann mit solcher von 1,26 spec. Gew. gekocht, wobei Gold und Osmirid im Rückstande bleiben, Platin sich löst und aus dem Verluste sich ergiebt. Wird viel mehr, als die 12 fache Menge Silber genommen, so vertheilt sich der Rückstand zu sehr und es entstehen beim Auswaschen leicht mechanische Verluste; bei zu wenig Silber wird das Platin nur unvollständig gelöst. Aus dem Rückstande zieht man das Gold durch Königswasser aus, wo dann Osmirid zurückbleibt. Die Probe lässt sich in etwa drei Stunden ausführen. — Nach Warren[1]) macht ein Thalliumgehalt Platin spröde.

VII. EISEN.[2])

A. **Trockene Proben** (S. 398). Die in Schweden noch übliche Tiegelprobe[3]) (S. 406) liefert manche werthvolle Aufschlüsse über das Schmelzverhalten der Erze und ergiebt deren ungefähren Eisengehalt, wenn man das Gewicht des ausgebrachten Roheisenkönigs mit 0,95 multiplicirt. Nur sehr manganreiche Erze müssen auf den reinen Eisengehalt direct geprüft werden. — Wiborgh[4]) hat ein einfaches Verfahren zur Untersuchung der Reducirbarkeit der Eisenerze in einem kleinen Gasgenerator angegeben.

Tiegelprobe.

B. **Nasse Proben für Erze** (S. 419).

Aufschliessen.

Zum Aufschliessen[5]) von Eisenerzen, um sie in Säuren löslich zu machen, glüht Hempel dieselben mit kohlensaurem Natrium und Calcium und schmilzt Silicate mit basisch salpetersaurem Wismuth. Zur Bestimmung der Oxydationsstufen des Eisens in Silicaten behandelt Finkener, neuerdings auch Dölter dieselben mit Fluss- und Schwefelsäure und Donath und Jeller reduciren Eisenoxyd durch Glühen mit

1) Chem.-Ztg. Repert. 1887, S. 144. 2) Der vom Verfasser herausgegebene „Grundriss der Eisenprobirkunst. Leipzig 1875“ dürfte vielleicht demnächst eine Ergänzung erfahren, weshalb das Eisenprobirwesen hier nur kurz behandelt werden soll. 3) B. u. h. Ztg. 1882, S. 449; Jern.-Kont. Annal. 1882, Hft. 4 und 5: Analysen von Eisenkönigen (Tamm). 4) B. u. h. Ztg. 1887, Taf. 7, Fig. 11, 12. 5) Fresen. Ztschr. 1879, S. 50 (Dölter); 1881, S. 496; 1885, S. 598 (Hempel); 1886, S. 306 (Donath). Rammelsberg, quant. Analyse 1886, S. 171.

Zinkstaub. — Tatlok und Thomson empfehlen colorimetrische Proben[1]) (S. 419), ersterer solche mit ätherischer Lösung.

1) Gewichtsanalytische Proben (S. 420). Auf elektrolytischem Wege (S. 423) fällt Morell[2]) aus der deutlich sauren Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd oder Eisenchlorid — welcher soviel einer 15procentigen Metaphosphorsäurelösung zugesetzt worden, dass die gelbe Farbe ganz verschwindet — das Eisen aus, nachdem die Lösung mit kohlensaurem Ammon in grossem Ueberschuss erwärmt und klar geworden ist. Bei 70° C. fallen bei einer Stromstärke von 20 ccm Knallgas per Minute 0,75 g Eisen in der Stunde aus. — Ferner zersetzt Morell Eisenchlorid durch Jodkalium ($Fe_2Cl_6 + KJ = 2FeCl_2 + 2KCl + 2J$) in einer Stöpselflasche bei 60° C., fügt zur erkalteten Lösung eine abgewogene Menge von Quecksilber unter Einleiten von Kohlensäure ($2Hg + 2J = Hg_2J_2$), wägt das zurückbleibende Quecksilber und berechnet aus dessen Gewicht den Eisengehalt. Elektrolyse.

2) Maassanalytische Proben (S. 424).

a) Margueritte'sche Chamäleonprobe[3]) (S. 425). Die Fehlerquellen, welche durch Anwendung einer salzsauren Lösung entstehen können, lassen sich nach Zimmermann (S. 426) und Kessler, was von Austen und Huff bestätigt ist, durch einen Zusatz von schwefelsaurem Manganoxydul zur Lösung vermeiden. Dieselbe Wirkung hat ein Zusatz von schwefelsaurem Natrium. Balling hat den von Thomas empfohlenen Zusatz von Chlorblei nicht bewährt gefunden. Reinhardt beseitigt den schädlichen Einfluss der Salzsäure durch Zusatz von Zinnchlorür zur Reduction des Eisenchlorides, macht den Ueberschuss an letzterem durch Quecksilberchlorid unschädlich, giesst die salzsaure Lösung in eine Wasser und schwefelsaures Manganoxydul enthaltende Lösung und titrirt. Nach Krutwig lässt sich der Zusatz von Mangansulfat durch starke Verdünnung der salzsauren Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure vermeiden. Man löst 1 g Erz in 10 ccm Salzsäure von 1,12 spec. Gew., reducirt mit Zink, fügt die doppelte Menge Schwefelsäure von 1,30 spec. Gew. hinzu, verdünnt auf das 300fache und titrirt mit verdünnter Chamäleonlösung. — Zur Reduction des Eisenoxyd verwenden Austen und Huff statt des oft Eisen enthaltenden Zinks schwefligsaures Natrium; der dadurch bezweckte raschere Verlauf der Probe wird aber nicht erzielt, weil die Entfernung der überschüssigen schwefligen Säure stundenlanges Kochen erfordert. Linossier verwendet Schwefelwasserstoff, welcher sehr wirksam ist und sich schnell wegkochen lässt, ohne dass der ausgeschiedene Schwefel auf Chamäleon einwirkt. — Während zur Titerstellung Britton Eisendraht wegen wandelbarer Zusammensetzung vermeiden will, Hampe Oxalsäure und Stolba oxalsaures Blei empfiehlt, so haben Schöffel und Donath gefunden, dass man Anwendung salzsaurer Lösung. Titerstellung.

1) Chem.-Ztg. Repert. 1887, S. 143 (Tatlock); B. u. h. Ztg. 1885, S. 323 (Thomson). 2) B. u. h. Ztg. 1883, S. 256; Chem.-Ztg. Repert. 1886, S. 109. 3) Pogg. Annal. 119, 225; Fresen. Ztschr. 1882, S. 381 (Kessler); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, Nr. 11 (Krutwig); Chem.-Ztg. 1883, S. 1046; B. u. h. Ztg. 1883, S. 469 (Austen und Huff); Fresen. Ztschr. 1883, S. 428; Stahl und Eisen 1884, S. 704; B. u. h. Ztg. 1885, S. 62 (Reinhardt); B. u. h. Ztg. 1885, S. 195 (Linossier); B. u. h. Ztg. 1882, S. 413 (Britton); Chem.-Ztg. 1883 (Hampe); Fresen. Ztschr. 1879, S. 600 (Stolba); Stahl und Eisen 1887, S. 31 (Schöffel und Donath). Rammelsberg, quant. Analyse 1886, S. 48, 171. Mohr-Classen, Titrirmethode 1886, S. 215, 673. Winkler's Maassanalyse 1883, S. 50. Veränderlichkeit der Chamäleonlösung in Oestr. Ztschr. 1883, Nr. 39 (v. Jüptner).

bei Anwendung von Eisendraht, Oxalsäure und Eisendoppelsalz gleiche Resultate erhält. Man zieht gewöhnlich die auch sonst mehrfach zu verwendende Oxalsäure, obgleich sie schwer wasserfrei zu erhalten ist, wegen Unveränderlichkeit dem wandelbaren Eisensalz vor; ein in Draht öfters vorkommender Mangangehalt von einigen Zehnten kann das Proberesultat beeinflussen.

Fehlerquellen.

b) Zinnchlorürprobe[1]) (S. 432). Es können nach Föhr bei dieser Probe Fehlerquellen entstehen durch Verflüchtigung von Eisenchlorid beim Digeriren des Erzes mit rauchender Salzsäure, bei Anwesenheit von Mangansuperoxyd in Erzen durch Entweichen von Chlor, welches von der Lösung absorbirt wird, sich durch Kochen nur schwierig vollständig entfernen lässt und demnächst beim Titriren auf Zinnchlorür wirkt. Ein ebensolcher Chlorrückhalt ist zu fürchten, wenn oxydulhaltige Lösungen durch chlorsaures Kalium höher oxydirt werden. Es lässt sich dem der Hauptsache nach dadurch begegnen, dass man die Erze, vor dem Aufschliessen mit Säure, glüht und letzteres statt in einer flachen Schale im Glaskolben mit langem Halse vornimmt, aus welchem die Condensationsproducte zurückfliessen.

Modification.

c) Jodkaliumprobe.[2]) Eine Modification dieser Probe ist von Przczolka angegeben.

C. Untersuchungsmethoden für Eisencarburete.[3])

Vergleichung verschiedener Methoden.

1) Kohlenstoffbestimmung. Von der grossen Anzahl vorgeschlagener Methoden haben sich in vielen Eisenhüttenlaboratorien die Mc Creath-Ullgren'sche Methode (Abscheidung des Kohlenstoffes durch Kupfersulfat, Kupferchlorid oder Chlorkupferammonium, Umwandlung desselben durch Erhitzen mit Chrom- und Schwefelsäure in Kohlensäure und Auffangen derselben im Kaliapparat oder in Natronkalk) zur Bestimmung des Gesammtkohlenstoffes und die Eggertz'sche colorimetrische Probe zur Ermittelung des gebundenen, amorphen Kohlenstoffes eingebürgert, weil dieselben genügende Genauigkeit und eine schnelle, glatte Ausführung mit nicht allzu kostspieligen Apparaten zulassen. Die directe Verbrennung der Carburete im Sauerstoffstrom[4]) gelingt nur schwierig, namentlich bei einem Mangangehalt, ist kostspielig und zeitraubend; v. Jüptner wendet zur directen Verbrennung Chromsäure und Schwefelsäure[5]) an, wobei sich aber viel Gase[6]) entwickeln, welche sich theilweise leicht der Oxydation entziehen können; auch braucht man viel Säuren. Die Wöhler'sche Methode der Zersetzung der Carburete durch Chlor[7]) (S. 438) empfiehlt sich trotz des lästigen Arbeitens mit dem Gase, besonders wenn gleichzeitig mehrere Proben, selbst 10—12, auszuführen sind; nur bedarf es, damit kein Verlust an dem zurückbleibenden Kohlenstoff eintritt, der Anwendung sauerstofffreien Chlors. — Die in Frankreich übliche Bous-

---

1) Winkler's Maassanalyse 1883, S. 64. B. u. h. Ztg. 1882, S. 252 (Föhr). 2) Fresen. Ztschr. 1883, S. 592; 1887, S. 300 (Topf). 3) B. u. h. Ztg. 1882, S. 43 (Emmerton); 1882, S. 448 (Tamm); 1884, S. 346 (Brand); 1885, S. 82 (Särnström); 1886, S. 6 (Perillon); 1886, S. 461 (Sprenger); Fresen. Ztschr. 1886, S. 259; Dingl. Journ. 261, 260. Rammelsberg, quant. Analyse 1886, S. 186. Mohr-Classen, Titrirmethode 1886, S. 673. Classen, Handb. d. analyt. Chem. 1885. 2. Thl., S. 214. Fresen., quant. chem. Analyse. 4) Dingl. Journ. 240, 377 (Gooch). 5) Oestr. Ztschr. 1883, S. 592 (v. Jüptner); B. u. h. Ztg. 1885, S. 82; Chem. Industr. 1885, S. 151 (Särnström); Stahl und Eisen 1887, S. 175 (Brand). 6) B. u. h. Ztg. 1887, S. 224 (Wiborgh). 7) B. u. h. Ztg. 1885, S. 445. Dingl. Journ. 257, 527 (Gintl); B. u. h. Ztg. 1886, S. 462 (Sprenger); Stahl und Eisen 1882, Nr. 9 (Watts).

singault'sche Methode[1]), das Eisen vom Kohlenstoff durch Quecksilberchlorid zu isoliren ($2 HgCl_2 + Fe = FeCl_2 + Hg_2 Cl_2$), ist nur bei sehr fein zu zerkleinerndem Materiale zulässig und erfordert eine Verflüchtigung des $Hg_2 Cl_2$ in sauerstofffreiem Wasserstoff vor der Verbrennung des Kohlenstoffes, wobei leicht geringe Mengen des letzteren mit fortgerissen werden; der Kohlenstoff wird alsdann in Sauerstoff verbrannt und seine Menge durch die Differenz ermittelt, was aber zu Ungenauigkeiten führt, indem der Rückstand leicht eine Anzahl fremder Bestandtheile enthält und mehr oder weniger hygroskopisch ist. Ausserdem ist die Methode in ihrer Ausführung ziemlich umständlich und giebt leicht durch die vielen Manipulationen zu Verlusten Veranlassung. — Weyl's galvanisches Verfahren[2]) bedarf zur Ausführung grosser Vorsicht und einiger Uebung. Ist der Strom zu stark, so wird Salzsäure zersetzt und von dem frei gewordenen Chlor der ausgeschiedene Kohlenstoff etwas oxydirt. Der für die Probe angeführte Vorzug, dass eine vorherige Zerkleinerung des Materials überflüssig, kommt nur bei ganz homogener Substanz, z. B. Spiegeleisen, vortheilhaft zur Geltung, es fallen leicht Eisentheilchen mit dem Kohlenstoff nieder, zwar durch einen schwächeren Strom zu vermeiden, aber dann setzt sich der Kohlenstoff fest ans Eisen an. Man wird deshalb diese Probe höchstens nur da anwenden, wo eine Zerkleinerung des Materials unmöglich ist. — Eggertz's Jodprobe[3]) (S. 447) ist neuerdings für verschiedene Eisencarburete zur Anwendung gebracht. Nach Särnström ist die Zusammensetzung der Jodkohlenstoffverbindung wahrscheinlich nicht constant und beim Auflösen mit Jod ist ein Verlust an Kohlenwasserstoffen kaum gänzlich zu vermeiden. Es ist schwierig, die Bedingung der Auflösung bei 0° C. inne zu halten und dieselbe ist langwierig. Rascher verläuft dieselbe bei Anwendung von Brom[4]) und erfolgen nach Brand zufriedenstellende Resultate, wenn Eisen- und Stahlsorten zur Verwendung kommen, von denen 1—2, höchstens 3 g zu einer Bestimmung ausreichen. Brom ist schon früher zur Abscheidung von Schlacke[5]) aus Schmiedeeisen angewandt.

Wie bereits oben bemerkt, zieht man es vor, den Gesammtkohlenstoff durch Behandlung der Carburete mit neutralen Lösungen von Kupferchlorid[6]) (von Berzelius schon 1839 angewandt), Kupfervitriol und Kochsalz[7]), Chlorkupferammonium[8]) oder Kupfervitriol[9]) allein zu isoliren und dann zu oxydiren, das ausgeschiedene Kupfer aber durch eine erwärmte concentrirte Lösung von Eisenchlorid und Salzsäure zu lösen (Finkener). Salzlösungen mit freier Säure würden zur Entwickelung von Kohlenwasserstoffen Veranlassung geben, aber eine solche findet nach Brand[10]) selbst bei Anwendung neutraler Chlorkupferammoniumlösung statt, weshalb nach Särnström

Abscheidung des Gesammtkohlenstoffes.

1) Fresen. Ztschr. 3, 336; Rose-Finkener, Handb. 2, 751; B. u. h. Ztg. 1875, S. 81; 1882, S. 448 (Tamm); 1887, S. 120 (Neu). 2) Poggend. Ann. 114, 507; Fresen. Ztschr. 1, 112, 250; 3, 336; Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1861, S. 224; B. u. h. Ztg. 1887, S. 119 (Neu); 1875, S. 81. Rose-Finkener, Handb. 2, 751. — Elektrolytischer Apparat: Fresen. Ztschr. 1882, S. 141 (Jutsum). 3) B. u. h. Ztg. 1883, S. 6 (Eggertz); 1885, S. 82 (Särnström); 1887, S. 65, 67 (Brand). 4) B. u. h. Ztg. 1875, S. 81 (Tamm); 1887, S. 65 (Brand). 5) B. u. h. Ztg. 1865, S. 377, 393 (Eggertz); Poggend. Ann. 137, 146 (Kosmann). 6) B. u. h. Ztg. 1882, S. 44 (Macintosh); S. 532 (Starr); Fresen. Ztschr. 1887, S. 112 (Zabudsky); Poggend. Ann. 46, 42 (Berzelius). 7) B. u. h. Ztg. 1883, S. 457 (Zabudsky). 8) B. u. h. Ztg. 1883, S. 254 (Troilius); Fresen. Ztschr. 16, 504; B. u. h. Ztg. 1877, S. 268; 1879, S. 50 (Mc Creath). 9) B. u. h. Ztg. 1886, S. 461 (Sprenger); 1887, S. 105 (Neu). 10) B. u. h. Ztg. 1885, S. 82 (Särnström).

und Brand eine genaue Bestimmung des Kohlenstoffes nur möglich ist, wenn man die beim Lösen entweichenden Kohlenwasserstoffe verbrennt und den dabei aus der gebildeten Kohlensäure berechneten Kohlenstoff mit in Anrechnung bringt. Nach Brand fallen jedoch diese Verluste bei Carbureten mit höheren Kohlenstoffgehalten nicht schwer ins Gewicht und sind nicht grösser, als die in der Methode liegenden Fehler, machen sich aber bei kohlenstoffärmeren mehr geltend und stellen bei ganz kohlenstoffarmen die Brauchbarkeit der Resultate völlig in Frage. Nach Wiborgh[1]) gehen bei Behandlung des Eisens mit Kupfervitriollösung in der Regel nur Spuren von Kohlenwasserstoffen fort mit Ausnahme des grauen Roheisens und glühend gemachten und ohne Bearbeitung langsam abgekühlten Stahles, welche sich unter Entwickelung beachtenswerther Mengen Gas lösen. Soll demnächst der durch Kupfervitriol abgeschiedene Kohlenstoff durch Chrom- und Schwefelsäure oxydirt werden, so empfiehlt es sich, das Carburet durch Kupfervitriol nicht vollständig zu zersetzen, da mit der Dauer seiner Einwirkung die Gasentwickelung zunehmen kann. Das rückständige Carburet wird dann demnächst bei Behandlung des abgeschiedenen Kohlenstoffes mit Schwefel- und Chromsäure vollständig zerlegt. Siliciumhaltiges Eisen entwickelt auch mit neutraler Chlorkupferammon- und Kupfersulfatlösung viel Wasserstoffgas, z. B. gab 1 g Eisen nahezu 30 ccm solches Gas (Pufahl).

Oxydation des Gesammtkohlenstoffes.

Bei Anwendung der vorstehend bezeichneten Lösungsmittel bleibt der Gesammtkohlenstoff zurück, welcher durch Verbrennen in Sauerstoff[2]) oder durch Oxydation mittels Schwefel- und Chromsäure nach Ullgren in Kohlensäure übergeführt wird, wobei als Absorptionsmittel für dieselbe meist Kali und Natronkalk dienen. Perillon leitet die Kohlensäure in eine Baryterdelösung, löst das Carbonat in Salzsäure und fällt mit Schwefelsäure. — Zur Trennung des Graphites[3]) und chemisch gebundenen Kohlenstoffes ist eine hinreichend genaue Methode noch nicht bekannt, indem beim Behandeln des Gemenges mit Säuren behufs Entfernung des letzteren als flüchtige Kohlenwasserstoffe sich mehr oder weniger feste Kohlenwasserstoffe ausscheiden, je nachdem die Säure verdünnt oder stark ist oder je nach Art derselben.

Probenehmen.

Behufs Probenehmen von Roheisen empfiehlt Shimer[4]), 30 g Bohrspäne mit 2 ccm Alkohol zu mengen, die gewünschte Menge Probematerial herauszunehmen und zu trocknen, wobei sich die Graphittheilchen gleichmässig vertheilen. Hat man von graphitreichem Roheisen eine durch Bohren, Drehen oder Feilen hergestellte Durchschnittsprobe genommen, so können die feinen Eisentheilchen leicht Graphitblättchen mit einschliessen, welche beim Schütteln der Probe oben bleiben. Man wendet deshalb nach Neu bei solchem Roheisen entweder keine zu feinen Späne an oder lässt feine Späne davon durch ein feines Sieb gehen, sammelt die zurückgebliebene Menge und das Durchgelaufene, wägt beide, bestimmt das Verhältniss, in welchem beide Mengen zu einander stehen, und verwendet zur Analyse 1—2 g so, dass die groben und feinen Späne in demselben Verhältnisse darin enthalten sind.

---

1) B. u. h. Ztg. 1887, S. 224. 2) B. u. h. Ztg. 1882, S. 532 (Starr); 1883, S. 254 (Troilius) 1886, S. 6 (Perillon); Dingl. Journ. 240, 377 (Gooch). 3) B. u. h. Ztg. 1887, S. 238 (Tamm). 4) Chem.-Ztg. Repert. 1886, Nr. 11.

a) Combinirte Kupfersulfat- und Ullgren'sche Probe (S. 439) zur Bestimmung des Gesammtkohlenstoffgehaltes.[1]) Man wägt von mit Aether gewaschenen, getrockneten Roheisenspänen, welche durch ein Sieb mit 1,5 mm weiten Löchern gehen, 0,5—2 g, von Stahl 2—3 g und von Schmiedeeisen 3—5 g ab und übergiesst sie in einem Becherglase mit 20—25 ccm neutraler Kupfervitriollösung (442 g Kupfervitriol auf 1 l Wasser) auf 1 g. Die Lösung wird dadurch erhalten, dass man eine gesättigte Kupfervitriollösung mit Natronlauge versetzt, bis eben eine Trübung entsteht, absitzen lässt und die klare Lösung verwendet. Hat sich alles Eisen gelöst ($Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$), was mittels eines Magneten untersucht wird, so übergiesst man den Rückstand zum Weglösen des Kupfers ($Cu + Fe_2Cl_6 = CuCl_2 + 2FeCl_2$) mit soviel einer gesättigten Eisenchloridlösung (1000 festes Eisenchlorid und 1250 Wasser), dass 12—14 ccm auf 1 g Eisen kommen, fügt einige Tropfen verdünnte Salzsäure zum Auflösen des Kupferchlorürs hinzu, erwärmt einige Zeit auf dem Sandbade, verdünnt mit etwas Wasser, filtrirt ohne Anwendung einer Saugpumpe durch ausgeglühten Asbest in einem nicht zu weiten Trichter[2]), wäscht mit Salzsäure aus, dann letztere vollständig mit heissem Wasser. Das von Klein[3]) empfohlene Auswaschen mit Alkohol ist nicht erforderlich. Weiches kohlenstoffarmes Eisen wird von Kupfersulfatlösung etwas weniger leicht zersetzt, als kohlenstoffreicheres. Nach dem Trocknen bei 40—60° C. wird behufs Verbrennung in Sauerstoff[4]) das Filter in einem Porzellanschiffchen in eine Porzellanröhre gebracht, welche an ihrem einen Ende mit einem Gemisch von 1 Thl. einfach und 9 Thln. zweifach chromsaurem Kalium, dahinter mit einer Schicht Kupferoxyd gefüllt ist, dann der Kohlenstoff im Sauerstoffstrome verbrannt, die gebildete Kohlensäure absorbirt (S. 81) und unter gewissen Vorsichtsmaassregeln[5]) gewogen. Statt des gewöhnlichen Kaliapparates (S. 440) verwendet Winkler einen Schlangenapparat (Fig. 16). Verfahren.

Fig. 24.

Zur Oxydation des Kohlenstoffes durch Schwefel- und Chromsäure nach Ullgren's Methode (S. 439) dient zweckmässig Gewichtsbestimmung der Kohlensäure.

1) B. u. h. Ztg. 1886, S. 462 (Sprenger); 1887, S. 106, 121 (Neu). 2) Filtrirvorrichtungen: Chem.-Ztg. 1883, S. 821; Fresen. Ztschr. 1884, S. 203 (Brenemann); Fresen. Ztschr. 1884, S. 203 (Clemence); Chem.-Ztg. 1885, S. 1502 (Turner). 3) Fresen. Ztschr. 18, 76. 4) Clemence'sches Platinrohr zum Verbrennen in Chem.-Ztg. 7, 1600; 1884, Nr. 46 (zu beziehen von der Deutschen Gold- und Silberscheide-Anstalt zu Frankfurt a. M.). 5) Rose-Finkener's Handb., 6. Aufl. 2, 776. Fresen. Ztschr. 1882, S. 546 (Winkler).

der von Finkener (Fig. 24) modificirte Ullgren'sche Apparat (S. 441), bei welchem alle Kautschukverbindungen vermieden sind, sämmtliche Verschlüsse durch genau eingeschliffene Röhren u. s. w. erzielt werden, und die Kohlensäure auf ihrem Wege zum Kaliapparat nirgend mit concentrirter Schwefelsäure zusammenkommt, wodurch sonst geringe Mengen Kohlensäure zurückgehalten werden. Die aus dem Apparate etwa entweichenden Schwefelsäuredämpfe werden in einem Kühler vollständig condensirt und fliessen zurück, während das Wasser durch eine Schicht Phosphorsäureanhydrid[1]), welche am kräftigsten Wasser absorbirt und in ein dünnes Röhrchen eingefüllt ist, vollständig absorbirt wird. Der Apparat hat umstehende Einrichtung (S. 43): *a* Kolben auf einem mit Asbest überzogenen Drahtnetze *b*, in welchen man durch das Hahntrichterrohr *d* die nöthige Menge Chrom- und Schwefelsäure einfliessen oder durch kohlensäurefreie Luft bei etwaiger Verstopfung durch das Rohr *h* nachdrücken lässt. Der Hahn *g* wird geschlossen, wenn der Strom von kohlensäurefreier Luft auf kurze Zeit unterbrochen werden muss. Beim Manipuliren bringt man zunächst den Kohlenstoff in *a*, setzt den eingeschliffenen Helm *c* auf, und fügt in diesen den Kühler *i* mit Wasserzuflussrohr *n* und Abflussrohr *o*, sowie das Hahntrichterrohr *d*, ebenfalls eingeschliffen und durch Spiralfedern *k* fest auf den Helm gedrückt. Das mit Phosphorsäure versehene Röhrchen *e* wird lose in das grössere Rohr *f* eingelegt, die Mündung des letzteren mit Glaswolle lose verschlossen und dasselbe mit Federn *l* an den Kühler dicht angeschlossen. Das Rohrende *m* ist mit dem Kaliapparate verbunden. Man lässt dann die Säuren einfliessen. Das nähere Verfahren ist (S. 439) beschrieben. Damit sich bei der Behandlung des Kohlenstoffes mit den Säuren keine Kohlenwasserstoffgase bilden, ist erforderlich, dass das Lösungsmittel aus einer genügend grossen Menge in Schwefelsäure von passendem Concentrationsgrade aufgelöster Chromsäure besteht.

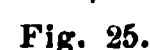
Volumetrische Bestimmung der Kohlensäure.

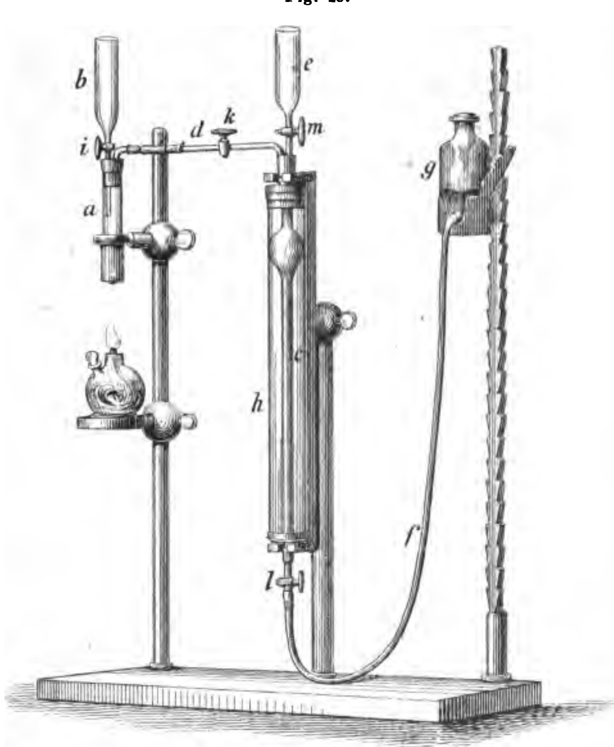
Wiborgh[2]) hat ein Verfahren angegeben, den mittels Kupfersulfat abgeschiedenen Kohlenstoff nach Ullgren's Verfahren in Kohlensäure zu verwandeln und diese volumetrisch zu bestimmen, wodurch die Methode sehr vereinfacht wird und sich nicht mehr wägbare Kohlensäuremengen noch ermitteln lassen. Wendet man z. B. zur Probe 0,2 g Eisen an, so entspricht $^1/_{20}$ ccm Kohlensäure 0,014 Proc. Kohlenstoff, welche erstere aber nur 0,0001 g wiegt.

Das Verfahren wird in der Weise ausgeführt, dass man in einen 140 mm langen und 20 mm weiten Probecylinder *a* (Fig. 25) 0,2 g durch ein Sieb mit 1,5 mm weiten Löchern gegangene Feilspäne von Schmiedeeisen und Stahl, von Roheisen nur 0,1 g schüttet, 4 ccm einer gesättigten Lösung von reinem krystallisirten Kupfersulfat hinzugiesst und diese unter öfterem Umrühren 10 Min. wirken lässt, wobei zur Vermeidung einer Entwickelung von Kohlenwasserstoff, wie S. 42 bemerkt, es einer vollständigen Auflösung des Carburetes nicht bedarf. Sollte sich ein beachtenswerther Geruch nach ersterem zeigen, so lässt man das Kupfersalz nur 3—4 Min. wirken. Man fügt alsdann zur Flüssigkeit 1,2 g krystallisirte Chromsäure, rührt mit einem Glasstäbchen, welches dann abgespritzt wird, um, hält den Probecylinder, in dem sich

1) Fresen. Ztschr. 4, 177; 23, 515 (Schmitz' Apparat). 2) B. u. h. Ztg. 1887, S. 223.

die Flüssigkeit erhitzt hat, zur Abkühlung einige Minuten in kaltes Wasser und verbindet *a*, indem während Einsetzens des Kautschukpfropfens der Hahn *i* offen ist und sodann aber geschlossen wird, durch die Glasröhre *d*, mit Hahn *k* versehen, mit der Bürette *c*, welche zum Constanterhalten der Temperatur in einer weiteren, mit Wasser gefüllten Glasröhre *h* sich befindet. Die Bürette ist bei 60 ccm Fassungsraum oben birnenförmig erweitert und unter der Erweiterung in $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ ccm graduirt bei 9 mm Durchmesser, wo dann jeder ccm annähernd eine Länge von 15 mm erhält. Noch vor dem Einbringen des Stöpsels


Fig. 25.



mit Röhre *d* in *a* wird die Bürette dadurch mit Wasser gefüllt, dass die mit letzterer durch den Schlauch *f* verbundene Wasserflasche *g* von 200 ccm Inhalt so hoch gestellt wird, dass bei geöffneten Hähnen *l* und *m* das Wasser bis über die Erweiterung tritt. Man giesst dann durch *e* soviel Wasser ein, dass die Röhre unterhalb des Hahnes *m* gefüllt ist, schliesst diesen und stellt die Wasserflasche *g* wieder tiefer, so dass der Druck im Apparat den Druck der Atmosphäre etwas untersteigt. Die Hähne *k* und *l* bleiben offen. Man lässt nun durch den Trichter *b* bei geöffnetem Hahn *i* allmählich 8 ccm Schwefelsäure von 1,70 spec. Gew. (100 Vol. Säure von 1,83 spec. Gew. und 20 Vol. Wasser) tropfenweise in *a* fliessen, schliesst dann *i* und erwärmt durch eine

untergestellte Lampe das in einem Messingdrahtnetze stehende Proberohr *a* allmählich bis zum Sieden seines Inhaltes. Die in die Bürette tretende Kohlensäure veranlasst ein Sinken des Wasserspiegels in derselben und muss man infolge dessen die Wasserflasche tiefer stellen, so dass deren Wasserfläche stets unter derjenigen in der Bürette steht. Ist nach etwa 10 Min. langem Sieden das Eisen gelöst, so lässt man bei weggenommener Lampe den Probecylinder *a* etwa 15 Min. abkühlen und führt dann das noch in *a* enthaltene Gas dadurch in die Bürette *c* über, dass man die Trichterröhre *b* mit Wasser füllt, Hahn *i* öffnet und das Wasser in *a* so hoch steigen lässt, dass auch die Röhre *d* damit gefüllt ist. Man schliesst dann Hahn *k* und nimmt den Pfropfen nebst Röhre *d* von *a* weg. Ein paar Minuten nach Eintreibung des Gases in die Bürette stellt man den Wasserstand in *g* und *c* gleich, liest denselben in der Bürette ab, stellt *g* etwas tiefer zur Verminderung des Druckes, schliesst *l*, lässt bei vorsichtig geöffnetem Hahn *m* aus der Trichterröhre *e* einige ccm Kalilösung (10 g Kalihydrat in 100 ccm Wasser gelöst) in die Bürette, schliesst, ehe alle Kalilösung hinab geronnen, *m*, neigt die Bürette 2—3 mal, öffnet *l* wieder, wobei das Wasser steigt, bringt nach etwa 5 Min. den Wasserstand in *g* und *c* in ein Niveau, nimmt eine neue Ablesung vor und erfährt aus der Differenz das Volum der absorbirten Kohlensäure. Sind 0,2 g Eisen zur Probe genommen, so entspricht jeder ccm Kohlensäure bei 18° C. 0,253 Proc. wohlenstoff. Man erfährt dann den wirklichen Kohlenstoffgehalt, wenn man die Anzahl der ccm Kohlensäure mit dem Factor 0,253 multiplicirt, welcher aber mit Rücksicht darauf, das immer von dem als Sperrmittel angewandten Wasser etwas Kohlensäure absorbirt wird, für Schmiedeeisen und Stahl sich auf 0,29, für Roheisen auf 0,28 erhöht. Wendet man nur 0,1 g Eisen zur Probe an, so nimmt man den Factor doppelt so gross. Bei bedeutendem Temperaturwechsel ist noch, je nachdem die Temperatur 18° C. unter- oder übersteigt, noch eine Correction vorzunehmen, indem man die Factoren mit $(1 + 0{,}00367\ t)$ multiplicirt oder dividirt. *t* giebt den Temperaturunterschied an.

Die Probe lässt sich in etwa 45 Min. ausführen und liefert, wie die in der Quelle mitgetheilten Vergleichungszahlen ergeben, sehr befriedigende Resultate.

Anwendbarkeit.

b) Colorimetrische Proben zur Bestimmung des amorphen Kohlenstoffes. Diese kommen namentlich bei Eisensorten von geringem Kohlenstoffgehalte in Anwendung, wo die gewichtsanalytische Bestimmung sehr schwierig ist und wo es sich um eine möglichst rasche Ermittelung des Kohlenstoffes handelt bei Erzielung von Resultaten, welche innerhalb gewisser Grenze noch genügend genau sind, wenn man gewisse Vorsichtsmaassregeln beobachtet.

Werth der Probe.

α) Die Eggertz'sche Probe[1]) (S. 442) leistet unter solchen Umständen in der Praxis Vorzügliches. Nach den Erfahrungen der letzteren soll nach Neu die Zuverlässigkeit bei einem Kohlenstoffgehalte von 0,75 bis 0,80 Proc. aufhören und bei mehr die Verbrennungsprobe vorzunehmen

1) B. u. h. Ztg. 1882, S. 43, 45 (Emmerton); 1882, S. 448 (Tamm); 1883, S. 6, 435 (Eggertz); 1883, S. 452 (Stead); 1885, S. 82 (Särnström); 1886, S. 6 (Perillon); 1887, S. 67 (Brand); 1887, S. 120 (Neu).

sein. Eggertz giebt an, dass bei sehr niedrigem Kohlenstoffgehalte derselbe sich mit ungefähr 0,01 Proc., bei über 1 Proc. mit 0,05 Proc. Genauigkeit bestimmen lässt. Nach Särnström, Stead und Brand sind nur Producte vergleichbar, welche dieselbe Behandlung erfahren haben, weshalb naturharter, gehärteter und ausgeglühter Stahl z. B. sich nicht vergleichen lassen. Durch das Härten geht ein Theil (0,1—0,15 Proc.) Kohlenstoff in eine Modification über, welche durch Salpetersäure nicht gelb gefärbt wird. Nach Rinman, Osmond und Werth[1]) können Roheisen und Stahl den Kohlenstoff in mehreren Zuständen enthalten (Cement-, Härtungs-, Anlasskohlenstoff) mit verschiedenen Eigenschaften. Bei einem sehr niedrigen Kohlenstoffgehalte kann man sich nach Neu in der Farbe leicht täuschen und es tritt bei weniger als 0,05 Proc. schon ein schwach grünlicher Ton ein, welcher eine Vergleichung mit der Normallösung nicht zulässt. Während Neu die Vorschläge, die Färbung des Normalstahles künstlich hervorzubringen, verwirft, tritt Eggertz dafür ein. In Seraing und Terrenoire macht man nach Tamm täglich frische Normalstahllösungen, was jedenfalls vorzuziehen ist bei dem schwankenden Kohlenstoffgehalte des zu untersuchenden Materials. Als Normalstahl wählt man nach Neu für einen Kohlenstoffgehalt

von 0,05—0,12	Proc.	Normalstahl	von	0,08	Proc. C.
„ 0,12—0,20	„	„	„	0,15—0,16	„ „
„ 0,20—0,35	„	„	„	0,27—0,28	„ „
„ 0,35—0,50	„	„	„	0,42—0,45	„ „

Die Salpetersäure muss absolut chlorfrei sein. Zur Beseitigung der Schwierigkeit, dass die künstlichen Normallösungen und die Probelösung gleiche Temperatur haben müssen, hat Eggertz[2]) Mittel angegeben, sowie auch empfohlen, bei Probenahme durch Abdrehen oder Hobeln die Oberfläche der Stücke zu entfernen, da sich hier durch Erhitzen und Schmieden der Kohlenstoffgehalt vermindert hat.

β) Stead's Methode[3]) zur Bestimmung sehr geringer Kohlenstoffmengen mittels des Chromometers beruht auf der Löslichkeit der durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Eisen und Stahl entstandenen färbenden Substanz in Kali- und Natronlösungen, sowie auf dem Verhalten, dass die alkalische Lösung eine etwa $2^1/_2$ mal so tiefe Farbe besitzt, wie die saure Lösung. Nach Neu ist diese Methode umständlich und vergisst den Zweck der eigentlichen ursprünglichen Methode, ein rasches und sicheres Arbeiten. Es ist noch wenig untersucht, ob die zur Zerstörung der durch das Eisenoxyd bedingten Färbung angewandte Alkalilösung keine Einwirkung auf die färbenden Kohlenstoffverbindungen hat und wird die Beurtheilung der Farbenintensitäten dadurch jedenfalls beeinträchtigt. Man löst 1 g Substanz in 12 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. bei 90—100° C. im Wasserbade innerhalb 10 Min., verdünnt mit 30 ccm Wasser, fügt 13 ccm einer Aetznatronlösung von 1,27 spec. Gew. zu, filrirt nach erfolgtem Absetzen in eine Probirröhre und vergleicht den Farbenton mit demjenigen von Musterflüssigkeiten wie bei Eggertz's Methode oder im Chromometer.

Werth der Probe.

Verfahren.

1) Fresen. Ztschr. 7, 499 (Rinman); B. u. h. Ztg. 1885, S. 564 (Osmond und Werth). 2) B. u. h. Ztg. 1883, S. 435. 3) B. u. h. Ztg. 1883, S. 296, 451; 1887, S. 121 (Neu). Stahl und Eisen 1883, S. 539. Fischer's Ztschr. f. d. chem. Ind. 1887, S. 117 (Ridsdale).

Verfahren.

γ) Clerk's Terrenoireverfahren[1]) für weiche Eisensorten besteht darin, den Kohlenstoff im Sauerstoffstrome zu verbrennen und die gebildete Kohlensäure durch mehrere mit je 1 ccm einer Lösung von kohlensaurem Kalium (4,65 g Salz in 1 l Wasser) gefüllte Sförmige Röhren zu leiten, die kurz vor dem Versuche mit 0,0465 g mangansaurem Kalium in Lösung gefärbt ist. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,0005 Proc. Kohlenstoff. Durch die Kohlensäure wird die Mangansäure in Uebermangansäure übergeführt, wodurch eine deutliche Farbenänderung der Lösungen hervorgeht. Aus der Anzahl ccm Flüssigkeit, welche ihre Farbe verändert haben, erfährt man durch Multiplication mit 0,0005 den Kohlenstoffgehalt der untersuchten Eisensorte.

Nebenbestandtheile.

2) Bestimmung von Nebenbestandtheilen in Eisencarbureten.

Phosphor.

a) Phosphor[2]) (S. 452). Von den zahlreichen Methoden der Phosphorbestimmung mögen nachstehende erwähnt werden.

α) Gewichtsanalytische Probe mit Finkener's Modification.[3]) Man löst 1—2 g Eisen in einem Rundkolben aus schwer schmelzbarem Glase in Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. (nicht in Königswasser, welches zur Entwickelung von Phosphorwasserstoff Veranlassung giebt) unter langsamem Erwärmen, dampft die Salpetersäure durch vorsichtiges Erhitzen über freiem Feuer ab, glüht den Rückstand zur Abscheidung der Kieselsäure (was erforderlich ist, weil sonst die Kieselsäure demnächst mit Molybdänsäure ein schwerlösliches Ammondoppelsalz giebt und um phosphorige Säure, welche durch Molybdänsalz nicht gefällt wird, in Phosphorsäure zu verwandeln[4])) bis zum Aufhören der rothen Dämpfe, übergiesst den Rückstand nach dem Erkalten mit concentrirter Salzsäure, erwärmt 10—15 Min., verdünnt, filtrirt die Kieselsäure ab, dampft zur Entfernung der Salzsäure zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 4—5 ccm Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. auf, spritzt mit möglichst wenig Wasser in ein Becherglas, fällt mit Molybdänsäurelösung[5]) (80 Thle. molybdänsaures Ammonium, in 160 ccm Ammoniak von 0,921 spec. Gew. und 640 ccm Wasser gelöst und dann allmählich in 1200 ccm abgekühlte Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. eingetragen), fügt behufs vollständiger Fällung noch 15—20 g salpetersaures Ammonium hinzu, filtrirt nach einigen Stunden, ohne erwärmt zu haben, wäscht mit einer etwa 20procentigen Lösung dieses Salzes aus, spritzt den Niederschlag in einen gewogenen Porzellantiegel, dampft das Wasser auf dem Wasserbade ab, löst am Filter Adhärirendes in verdünntem Ammoniak, dampft in einem zweiten Tiegel zur Trockne behufs Entfernung des Ammoniaks, löstwieder in einem Tropfen Ammoniak, säuert mit Salpetersäure an, spritzt den entstandenen Niederschlag in den gewogenen Porzellantiegel über, dampft Alles

1) Stahl und Eisen 1885, S. 259; Chem.-Ztg. 1885, S. 1356. 2) B. u. h. Ztg. 1882, S. 100 (Arnold); 1883, S. 333; Stahl und Eisen 1884, Nr. 6; B. u. h. Ztg. 1887, S. 238 (Tamm); 1883, S. 353 (Eggertz); 1884, S. 285 (Troilius); 1886, S. 7, 22 (Perillon); 1886, S. 319 (Huss); Chem.-Ztg. 1882, Nr. 26 (Smith); Oestr. Ztschr. 1881, Nr. 49 (Muhlenberg); 1885, Nr. 22 (Gmelin); 1886, Nr. 47 (Schneider); Fresen. Ztschr. 1886, S. 561 (Kalmann); S. 489 (Wood); S. 563 (Macintosh). 3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1638; Fresen. Ztschr. 1882, S. 566; B. u. h. Ztg. 1882, S. 304 (Finkener); 1884, S. 347 (Brand); 1886, S. 471 (Sprenger); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1882, S. 1925 (v. d. Pfordten); Stahl und Eisen 1887, S. 286 (Chever und Campbell). 4) Oestr. Ztschr. 1886, Nr. 47 (Schneider); Chem. Ztg. 1887, Nr. 7 (Vorwerk, Oxydation des Kohlenstoffes durch Chromsäure). B. u. h. Ztg. 1885, S. 225. Jahrb. d. k. k. Bergakademien zu Leoben u. s. w. 1887. S. 15. 5) Aufarbeiten der Molybdanrückstände in Chem.-Ztg. 9, 1068; Fresen. Ztschr. 1887, S. 351 (Venator).

zur Trockne und erhitzt den Tiegel in einem Finkener'schen Stativ (Fig. 26) über einer Flamme, welche durch drei, 4 cm von einander entfernte Drahtnetze gekühlt ist, wobei das in nicht reichlicher Menge vorhandene salpetersaure Ammonium ohne Spritzen zersetzt und verflüchtigt wird. Zeigt ein auf den Tiegel gelegtes Uhrglas keinen Beschlag mehr, so wird derselbe in einen mit destillirter Schwefelsäure beschickten Exsiccator gestellt und nach dem Erkalten gewogen, wo dann die als Mehrgewicht gefundene Substanz — ein Gemenge von $NH_4 H_2 PO_4 (MoO_3)_{12} + (NH_4)_2 HPO_4 (MoO_3)_{12} + (NH_4)_3 PO_4 (MoO_3)_{12}$ — 3,794 Proc. Phosphorsäure (1,65 P) enthält. Enthält das Carburet keine Silicium, bildet sich somit keine Kieselsäure, so braucht man nicht nach dem Lösen zur Trockene zu dampfen und den Rückstand zu glühen, es muss aber die salzsaure Lösung mit chlorsaurem Kalium oder Kaliumpermanganat erhitzt werden, um phosphorige Säure in Phosphorsäure zu verwandeln. Bei Anwendung des letzteren erhitzt man und bringt das ausgeschiedene MnO_2 durch einige Tropfen Salzsäure wieder in Lösung. — v. d. Pfordten hat die Finkener'sche Zusammensetzung obigen Niederschlages bestätigt und bestimmt daraus, sowie auch Cheever, die Phosphorsäure durch Reduction der Molybdänsäure durch Zink und Schwefel- oder Salzsäure und Titriren[1]) des entstandenen Molybdänoxydes mit Permanganat.[2]) Campbell's colorimetrische Methode[3]) der Phosphorbestimmung beruht auf einer Reduction des gelben Niederschlages durch Zinnchlorür. — Wird Roheisen mit Kupferchloridlösung behandelt, so bleiben nach Schneider Phosphoreisen und Phosphormangan im Rückstande.

Fig. 26.



Verfahren.

β) Schleudermessprobe.[4]) Dieselbe, nach Götz auf den Otis Works in Amerika üblich, beruht darauf, kohlenstoffarme Eisensorten (Flussstahl mit nicht mehr als 0,12 Proc. Kohlenstoff) in kurzer Zeit (1/2 Stunde) dadurch auf den Phosphorgehalt zu untersuchen, dass nach dem modificirten Eggertz'schen Verfahren[5]) aus dem Volumen des Molybdänniederschlages der Phosphorgehalt bestimmt wird. Die Probe giebt auf ± 0,01 Proc. genaue Resultate und ist von O. Pufahl in der Berliner Bergakademie in nachstehender Weise ausgebildet:

Man erhitzt 1,2 g Drehspäne in einem 18 cm langen und 3—3,5 cm weiten Reagensglase mit 15 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., lässt nach dem Lösen 2 Min. kochen, kühlt ab, giesst die Lösung in 30 ccm einer starken Molybdänsäurelösung in einem Messcylinder, spült das Löse-

1) Volumetr. Probe mit Uranlösung in Winkler's Maassanalyse S. 77. 2) Oestr. Ztschr. 1887, S. 93 (Verf. zu Tamaris). 3) Dingl. Journ. 264, 576 (Osmond). 4) Stahl und Eisen 1887, Nr. 2; B. u. h. Ztg. 1887, S. 83. 5) B. u. h. Ztg. 1860, S. 412; 1879, S. 334.

gefäss mit 10 ccm einer kalt gesättigten Lösung von salpetersaurem Ammonium aus und thut letztere ebenfalls in den Messcylinder, welcher bei 50 ccm Inhalt 13 cm Gesammtlänge (incl. calibrirtem Röhrchen) und 35 mm lichte Weite hat, nach oben in einen kurzen Hals von 15 mm Weite und nach unten allmählich in ein 20 mm langes starkwandiges Röhrchen von etwa 2,5 mm Weite übergeht. 0,2 ccm Rauminhalt dieses engen Theiles sind durch eingeätzte Striche in 40 gleiche Raumtheile von je 5 cbmm getheilt und 1 Raumtheil entspricht bei einer Einwage von 1,2 g genau 0,01 Proc. Phosphor des darin enthaltenen Molybdänniederschlages. Da es sich gewöhnlich nur um Ermittelung geringer Phosphorgehalte handelt, so genügt meist ein kürzerer calibrirter Röhrentheil mit nur 20 Theilstrichen. Die Molybdänlösung wird erhalten durch Auflösen von 100 g Molybdänsäure in 400 ccm Ammoniak von 0,96 spec. Gew., Filtriren und allmähliches Eintragen in 1500 ccm durch Wasser gekühlte Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. Nach dem Zusatze der Molybdänlösung in den Messcylinder verschliesst man denselben rasch mit einem Gummistöpsel, schüttelt 1 Min. lang heftig, reibt etwaige Ansätze an den Wänden mit einem Gummiwischer oder einer Federfahne ab, befestigt die Spitze des verkorkten Cylinders in einem Gummipfropfen, setzt denselben in eine Blechhülse, deren gewöhnlich drei zur Anstellung mehrerer Proben aneinander gelöthet sind, und bringt die Hülsen in die in Ruhestand versetzten vertical hängenden Eimer einer Centrifuge[1]) nach Braun's Patent, welche nach dem Ueberstülpen einer schweren Schutzglocke 1 Min. — bei 120 Umdrehungen des Schwungrades in 1 Min. und einer Uebertragung von $1:8^1/_2$ — mit Hand in Gang gesetzt wird, wo dann die in einem Kniegelenk aufgehängten, 45 cm von einander entfernten Eimer bei horizontaler Stellung 1000 Umdrehungen machen. Sollte die oberste Schicht des nunmehr im calibrirten Röhrchen abgesetzten Niederschlages nicht ganz horizontal gelagert sein, so kann derselbe leicht mittels eines eingeschobenen Platindrahtes oder Glasstabes geebnet werden. Bei angestellten zahlreichen Versuchen betrug die Differenz gegen den gewichtsanalytisch bestimmten Phosphorgehalt selten mehr als ± 0,01 Proc.

Ukena[2]) hat die Anwendbarkeit der Methode für sehr weiches Material mit höchstens 0,1 Proc. Kohlenstoff und Spuren von Silicium bestätigt und wird dieselbe nach Götz auch nur für solches Material in Amerika in Anwendung gebracht. Kohlenstoffreicheres giebt, auch nach Zerstörung des Kohlenstoffes, welcher nach Tamm einen Theil der Phosphorsäure in salpetersaurer Lösung durch Molybdänreagens unfällbar machen soll, nur unbrauchbare Resultate. Nach v. Reis kann nach der Schleudermethode Stahl von jedem Kohlenstoffgehalte untersucht werden, wenn man zur Ausfällung des ganzen Phosphorgehaltes, statt nach Meinecke Chromsäure, Kaliumpermanganat zur Oxydation anwendet. Auf der ungarischen Hütte zu Hunyad giebt die Schleuderprobe bei kohlenstoff- und siliciumarmem Material nur Differenzen von einigen Tausendstel. v. Reis schreibt die nicht vollständige Fällbarkeit des Phosphors aus salpetersaurer Lösung durch Molybdänreagens einer noch unbekannten

1) Der Schleuderapparat ist von Leopold Ziegler, Berlin N., Chausséestrasse 79, zu beziehen und die Messcylinder liefert der Glasbläser Florenz Müller daselbst, NW., Marienstrasse 3. 2) Stahl u. Eisen 1887, S. 401 (Ukena); S. 400 (v. Reis); 1884, S. 339 (Tamm).

Ursache zu, da weder der Kohlenstoff, noch die theilweise Umwandlung des Phosphors in nur phosphorige Säure (S. 48) daran Schuld sein soll. Im Uebrigen hat derselbe noch verschiedene Methoden der Phosphorbestimmung geprüft und einige für Betriebszwecke geeignete angegeben, welche mit hinreichender Genauigkeit Schnelligkeit vereinigen sollen.

Verfahren.

γ) Tamm's Verfahren.[1]) Nach Tamm erhält man bei Anwendung der gewöhnlichen Phosphorproben mit Spiegeleisen, Ferromangan u. s. w. den Phosphorsäuregehalt immer zu niedrig, was dadurch zu vermeiden ist, dass man die Substanz in Salpetersäure löst, zur Trockene dampft, mit Salzsäure wieder aufnimmt, mit Ammoniak neutralisirt und mit essigsaurem Natrium oder Ammonium das Eisenoxyd fällt, welches dann alle Phosphorsäure enthält. Der abfiltrirte und mit heissem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, die Lösung abgedampft, mit Wasser verdünnt, filtrirt und wie gewöhnlich durch Ammoniummolybdat gefällt. — Durch Salpetersäure nur unvollkommen zersetzbares Chromroheisen wird zur Bestimmung des Phosphorgehaltes mit genau abgewogener Menge von phosphorarmem Eisen mit bekanntem Phosphorgehalte im Kohlentiegel geschmolzen und der Phosphorgehalt in dem nun durch Säure zerlegbaren Regulus in gewöhnlicher Weise bestimmt.

Wolfram.

b) Für Antimon, Arsen, Chrom, Mangan und Schwefel sind bei diesen Elementen Bestimmungsmethoden angegeben, für Nickel, Kobalt und Silicium bei Mangan. Zur Bestimmung von Wolfram[2]) im Stahl zerlegt man denselben nach Schöffel mit Kupferchloridammonium, schmilzt den abfiltrirten, getrockneten und geglühten Rückstand mit Salpeter und Soda, nimmt die Schmelze mit Wasser auf, filtrirt, neutralisirt die wässerige Lösung mit Salpetersäure, fällt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, glüht das wolframsaure Quecksilber, schmilzt die zurückgebliebene kieselsäurehaltige Wolframsäure nach dem Wägen mit doppelt schwefelsaurem Kalium, zieht die Schmelze mit Wasser aus, filtrirt die zurückbleibende Kieselsäure ab und findet nach Abzug ihres Gewichtes von der vorhin gewogenen Menge aus der Differenz die Wolframsäure mit 79,31 Proc. Wolfram. Zweckmässiger behandelt man die kieselsäurehaltige Wolframsäure mit wenig Flusssäure und einem Tropfen Schwefelsäure und glüht schliesslich stark, wobei Wolframsäure zurückbleibt. Auch kann man Kieselsäure von Wolframsäure durch Ausziehen der letzteren mit Ammoniak trennen. — Perillon behandelt 2—3 g Stahlspäne mit Salpetersäure, dampft zur Trockene, nimmt mit Salz- und Salpetersäure wieder auf, lässt an 2 St. kochen, filtrirt das Gemenge von Wolfram- und Kieselsäure ab und wägt den Niederschlag nach dem Filtriren, Auswaschen mit schwach salzsaurem Wasser, Trocknen und Glühen und erhitzt den Rückstand in einem Platinschälchen in einer rothglühenden Glasröhre in einem Strome von salzsaurem Gas, welches die Wolframsäure entführt und die Kieselsäure zurücklässt, deren Gewicht man vom Gesammtgewichte abzieht. — Titan[3]) bestimmt Wells bei geringen Mengen in Eisen und Stahl colorimetrisch,

Titan.

1) B. u. h. Ztg. 1887, S. 238. 2) Oestr. Ztschr. 1879, S. 533 (Schöffel). Jahrb. d. k. k. Bergakad. 1884, S. 39; Dingl. Journ. 241, 321; 252, 518; Fresen. Ztschr. 1885, S. 292; B. u. h. Ztg. 1886, S. 31 (Perillon). Rammelsberg, quant. Analyse 1886, S. 196. 3) Iron 1886, Vol. 38, Nr. 706 (Wells); Chem.-Ztg. 1885, Nr. 78 (Grooch).

indem durch Wasserstoffsuperoxyd in Titansäurelösungen eine ähnliche Färbung hervorgerufen wird, wie sie Eisenchlorid besitzt.

Schlacke.

Zur Bestimmung von Schlacke in Eisen und Stahl[1]) liegen ältere Methoden u. a. von Kosmann, Eggertz und v. Kerpely vor.

VIII. KOBALT.

Siehe Nickel.

IX. ZINK.

A. Gewichtsanalytische Proben (S. 465).

Vergleichung mit der Sulfürprobe.

1) Oxydprobe[2]) (S. 465). Marquardt zieht die Bestimmung des Zinkes als Oxyd derjenigen als Schwefelzink vor, weil letzteres beim Trocknen leicht Zinkoxyd einschliesst und der zugesetzte Schwefel meist feuerbeständige Substanzen enthält. Ein genügendes Resultat erfolgt nur beim Erhitzen des getrockneten zerriebenen Schwefelzinkes mit Schwefel im Rose'schen Tiegel und Abziehen des Gewichtes der darin vorhandenen feuerfesten Substanzen. (Aus CS_2 krystallisirter Schwefel ist rein.) Die Oxydprobe hat im Laufe der Zeit nur wenige Abänderungen erfahren, u. a. von Jacob und Classen.

Oxydation des Zinksulfides.

Das beim Fällen durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien erhaltene Sulfid kann man in Oxyd überführen durch Rösten, Glühen mit wenig Salpetersäure, dann mit kohlensaurem Ammonium zur Entfernung gebildeter Schwefelsäure, oder durch Lösen des Schwefelzinkes in Salzsäure, Fällen mit kohlensaurem Natrium und Glühen des Carbonates, oder durch Lösen des Schwefelzinkes in Salpetersäure und Glühen des Nitrates.

2) Sulfürprobe[3]) (S. 466). Die Fällung des Zinkes als Sulfür kann geschehen

Schattenseiten.

a) durch Schwefelkalium oder Schwefelammonium aus neutraler oder alkalischer Lösung und man erhält dabei unter Anwendung der von Fresenius (Quant. Analyse, 6. Aufl., S. 164) angegebenen Vorsichtsmaassregeln das Zink noch aus einer Lösung, welche nur $1/_{800000}$ davon enthält. Aber das gefällte Schwefelzink setzt sich nur sehr langsam ab und ist einer der schwierigst zu filtrirenden Niederschläge. Man zieht deshalb häufig die Fällung des Zinkes

Fällungsbedingungen.

b) durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung vor, bei welcher unter Einhaltung gewisser Bedingungen ein leicht filtrirbares

1) Pogg. Ann. 137, 146 (Kosmann); B. u. h. Ztg. 1865, S. 377, 393 (Eggertz); 1879, S. 444 (v. Kerpely) 2) Fresen. Ztschr. 1886, S. 25 (Marquardt); 1879, S. 189 (Classen); B. u. h. Ztg. 1864, S. 45 (Jacob). Mohr-Classen, Titrirmethode 1886, S. 745. 3) B. u. h. Ztg. 1887, S. 100 (Bragard). Ztschr. f. Chem. u. Pharm. 1860, S. 4 (Delffs); Chem.-Ztg. 1885, S. 574; Fresen. Ztschr. 1885, S. 588; B. u. h. Ztg. 1885, S. 194; 1886, S. 24 (Hampe); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1715 (Jawein); Oestr. Ztschr. 1881, S. 523; B. u. h. Ztg. 1881, S. 405 (Schneider); B. u. h. Ztg. 1884, S. 531 (Osborne); Repert. analyt. Chem. 1886, S. 275 (Bein); Fällung von pulverigem Schwefelzink in Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, S. 2530 (Lohr).

Sulfür erhalten wird. Da Zink aus Salzen mit organischen Säuren (Essig-, Ameisen-, Citronen-, Bernstein-, Blau- und Rhodanwasserstoffsäure) durch Schwefelwasserstoff vollständig gefällt wird, so ist darauf eine Anzahl von Methoden basirt, welche aber den Nachtheil haben, dass, wenn die Bestimmung des Eisens im Filtrate durch Ammoniak geschehen soll, bei Anwesenheit der organischen Säure dasselbe nicht vollständig gefällt werden kann, sondern die Fällung durch Schwefelammonium geschehen muss, oder die organische Substanz durch Eindampfen und Glühen des Rückstandes, Behandeln desselben mit Königswasser oder Salzsäure und chlorsaurem Kalium u. s. w. zu zerstören ist. Nach Bragard ergiebt die Bestimmung des Zinkes durch Schwefelwasserstoff aus ameisensaurer Lösung (Delffs, Hampe) und die Trennung desselben von Nickel und Eisen hinreichend genaue Resultate, wenn man eine passend saure Lösung anwendet, 5 ccm Ameisensäure von 1,1136 spec. Gew. auf 3 cg Nickel rechnet. Bei viel mehr Säure, welche ein grösserer Nickelgehalt bedingen würde, fällt das Zink unvollständig aus, weshalb man in solchem Falle die Lösung stark verdünnt, auf 500—600 ccm. Soll die Fällung in der Wärme geschehen, so bedarf es mehr Säure, als in der Kälte. Das erfolgende Schwefelzink ist leichter filtrirbar, als bei der Fällung aus essigsaurer Lösung (Rose, Hampe, Marcathur) oder aus citronensaurer (Beilstein).

Fällung in mineralsaurer Lösung.

Nach Schneider und Finkener (in ähnlicher Weise nach Osborne) gelingt aber auch die Fällung des Zinkes aus schwach mineralsaurer Lösung als gut filtrirbares Schwefelzink, wobei die Art der Säure und ihre absolute Menge im Verhältniss zum Zinkgehalt und dem Volumen der Flüssigkeit von Einfluss ist. Aus salz- und salpetersaurer Lösung gelingt die vollständige Fällung nur bei starker Verdünnung; am besten eignet sich eine schwefelsaure Lösung. Man digerirt 1 g Erz in einem langhalsigen Kolben mit 10 ccm concentrirter Schwefelsäure und 2 ccm concentrirter Salpetersäure bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen oder behandelt in diesem Säuregemisch nicht lösliche Substanzen mit Salzsäure und dampft mit Schwefelsäure ab (nach Lunge löst man Zinkblende am besten in einem Gemisch von 1 Vol. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und 3 Vol. Salzsäure, wo sich dann nur wenig Schwefel ausscheidet), nimmt den erkalteten Rückstand mit angesäuertem Wasser auf, fügt 70 ccm Wasser hinzu, leitet zur Ausfällung von Kupfer[1]), Arsen u. s. w. ohne zu filtriren etwa $^1/_4$ St. Schwefelwasserstoff ein, treibt das Gas durch Kochen aus, filtrirt, wäscht mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, fügt Ammoniak oder Soda bis zu einem bleibenden schwachen Niederschlage hinzu, löst denselben vorsichtig mit Normalschwefelsäure, setzt bei einem Volumen von 400 ccm höchstens 2 ccm Normalschwefelsäure hinzu, leitet einige Zeit Schwefelwasserstoff ein, verdünnt nochmals mit Wasser und fällt vollständig. Das meist erst nach einiger Zeit fallende Schwefelzink ist schneeweiss und pulverig, setzt sich rasch ab, lässt sich gut filtriren, ist weniger löslich in Säuren und langsamer durch Jod zersetzbar, als das mit Schwefelalkalien gefällte Sulfid, auch etwas schwefelreicher. War die Zinklösung zu sauer, so scheidet sich ein Theil

1) Trennung des Zinkes von Kupfer in Fresen. Ztschr. 1883, S. 184 (Berglund).

des Schwefelzinkes an den Wandungen des Glases in regenbogenfarbigen Häuten ab.

Behandlung des Schwefelzinkes.

Zur Bestimmung des Zinkes in dem Schwefelzinkniederschlage wird derselbe entweder nach dem Trocknen in oben angegebener Weise in Zinkoxyd übergeführt oder das Filter für sich verbrannt, zu der Filterasche im Rose'schen Tiegel (S. 41) reine Schwefelblüthe gethan, beide durch schwaches Erwärmen zusammengeschmolzen, die Hauptmasse des Niederschlages hinzugefügt und bei nicht Rothgluth übersteigender Temperatur im Wasserstoffstrome geglüht bis zum constanten Gewicht, bei welchem Verfahren die Bedenken wegfallen, welche Marquardt und Bein gegen diese Bestimmungsmethode geäussert haben. Geringe Mengen Schwefelcadmium verflüchtigen sich beim Glühen, grössere müssen vorher abgeschieden werden. Die Anwesenheit geringer Mengen Chlorammonium kann eine Verflüchtigung von Chlorzink veranlassen, weshalb man die Anwendung von Salzsäure vermeiden muss. Diese Probe erfordert zwar mehr Zeit, als die Schaffner'sche volumetrische, giebt aber genauere Resultate.

Verfahren.

3) Phosphatprobe.[1]) Die zuerst von Tamm vorgeschlagene Zinkbestimmung als Pyrophosphat, $Zn_2 P_2 O_7$ mit 42,763 Zn (53,29 Zn O), 20,395 P (46,71 $P_2 O_5$) und 36,842 O, ist von Stone, Lösekann und Meyer, von Bragard und Aaron in Anwendung gebracht. Stone fügt zur Zinklösung Ammoniak und phosphorsaures Natrium, löst den schwer zu filtrirenden Niederschlag vorsichtig in Ammoniak, verjagt den Ueberschuss von letzterem durch Kochen, wobei sich Phosphat krystallinisch-körnig und leicht filtrirbar ausscheidet, welches nach dem Auswaschen getrocknet und geglüht wird. — Aaron wendet bei der Analyse von Zinkerzen folgendes Verfahren an: Auflösen, Fällen des Kupfers durch unterschwefligsaures Natrium, des Eisens nach der Oxydation und der Thonerde durch Ammoniak bei doppelter Fällung, von Magnesia und Kalkerde durch phosphorsaures Natrium in ammoniakalischer Lösung, Filtriren, Fällen des Zinkes aus der schwach angesäuerten Lösung durch phosphorsaures Ammonium und Glühen des Niederschlages. Die Probe ist etwas umständlich, weil alle Substanzen, z. B. Mangan, Kalk u. s. w. vorher zu entfernen sind, weil sie sonst von der Phosphorsäure mit niedergeschlagen werden. — Meyer ermittelt einen Zinkgehalt in Schwefelkiesen durch Aufschliessen mit einem Gemisch von chlorsaurem Kalium und Soda und Bestimmung des Schwefels nach Behandlung der Schmelze mit Wasser u. s. w. durch Chlorbarium (Königswasser zum Aufschliessen giebt weniger Schwefel), Lösen des Rückstandes in Königswasser, Fällen des Eisens durch einen grossen Ueberschuss von Ammoniak, Filtriren eines aliquoten Theiles der Flüssigkeit, Neutralisiren mit Salzsäure, Fällen des Zinkes durch phosphorsaures Natrium und Wägen desselben als Pyrophosphat.

Riche's Verfahren.

4) Elektrolytische Probe[2]) (S. 467). Riche elektrolysirt die bei Gegenwart von schwefelsaurem Ammonium mit einigen Tropfen

1) Chem. News 1874, S. 128 (Tamm); Journ. of the Amer. Chem. 1882, S. 26 (Stone); Chem.-Ztg. 1886, S. 729 (Lösekann und Meyer); 1886, Nr. 103 (Bragard); Eng. and Min. Journ. 1886, Vol. 42, Nr. 21. Chem.-Ztg. 1885, S. 1904 (Meyer).

2) Fresen. Ztschr. 1882, S. 116 (Riche); Chem.-Ztg. 1882, S. 410 (Millot); Chem.-Ztg. 1885, S. 338; Fresen. Ztschr. 1886, S. 113 (Luckow); B. u. h. Ztg. 1883, S. 252 (Kiliani); 1884, S. 18 (Deros).

Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit zwei Bunsen'schen Elementen und fügt während der Fällung noch Ammoniaksalz zu. Eine salpetersaure Lösung muss zuvor mit Schwefelsäure abgedampft werden. Bei Anwesenheit von Kupfer oder Zink und kleinen Mengen Silber kann man durch einen schwachen Strom zunächst erstere beiden, dann durch einen stärkeren letzteres niederschlagen. Blei und Zink lassen sich durch Elektrolysiren des ersteren in salpetersaurer, des letzteren in schwefelsaurer Lösung trennen, während sich aus letzterer Mangan am positiven, Zink am negativen Pol abscheidet; Eisen muss letzteren Falls zuvor entfernt werden. — Millot löst 2,5 g Erz in 50 ccm Salzsäure, oxydirt das Eisen durch chlorsaures Kalium in Kochhitze, dampft zur Abscheidung von Kieselsäure zur Trockene, nimmt mit viel Wasser auf, fügt 100 ccm Ammoniak und 50 ccm einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Ammonium zur Fällung von Blei und Kalkerde hinzu, filtrirt, verdünnt auf 500 ccm, entnimmt 100 ccm, entsprechend 0,5 g Erz und 0,2—0,3 g Zink, fügt 1 g Cyankalium, in 100 ccm Wasser gelöst, hinzu und elektrolysirt mit zwei Bunsen'schen Elementen oder einer Thermosäule, wobei der den positiven Pol bildende Platinblechcylinder nur einige mm von dem negativen Platinblechconus abstehen darf. — Luckow thut in eine mit dem negativen Pol einer Batterie aus sechs Meidinger-Elementen verbundene Platinschale die 0,10 bis 0,15 g Zink enthaltene Lösung und einen Tropfen (0,5—0,7 g) Quecksilber, wägt das Ganze und wendet als positiven Pol eine Platinspirale an. Bei einer Stromstärke von 120—150 ccm Knallgas pro Stunde überzieht sich die Schale mit Zinkamalgam, welches mit Wasser und Alkohol gewaschen, getrocknet und die Schale wieder gewogen wird. Platin, Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan amalgamiren sich nicht; Silber scheidet sich in voluminöser Form ab. — Das Beilstein-Jawein'sche Verfahren mit Cyankaliumlösung (S. 469) erfordert einen starken Strom und die Entwickelung von Blausäure ist ein Uebelstand. — Die Fällung nach Classen's Verfahren mit oxalsaurer Lösung bei Zusatz von schwefelsaurem Kalium (S. 468) gelingt gut; aber die Probe ist umständlicher, als die Fällung des Zinkes aus schwach mineralsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, weil kein Eisen anwesend sein darf.

Millot's Verfahren.

Luckow's Verfahren.

Beilstein's Verfahren.

Classen's Verfahren.

Einen Zinkgehalt in Eisenerzen bestimmt Deros durch Lösen von 1 g Erz in Salzsäure, Zusatz von überschüssigem Ammoniak, Elektrolysiren bei einem Strom von 300—400 ccm Knallgas pro Stunde, indem der negative Pol aus einem Platinblech von 3 cm Breite und 4—5 cm Länge besteht, Prüfung nach 12 Stunden an einem eingetauchten anderen Platinstreifen, ob das Zink ausgefällt ist, dann vorsichtiges Eintauchen des Platinbleches in destillirtes Wasser, sodann in eine Lösung von Kalium- oder Natriumhydrat von 8—10° B., in welcher sich allein das Zink löst, Elektrolysiren der alkalischen Lösung von Neuem, wo dann das Zink auf dem tarirten Platinkegel einen grauen anhaftenden Niederschlag giebt. Man wäscht ohne Unterbrechung des Stromes mit destillirtem Wasser, dann mit Alkohol und Aether und trocknet bei 90—100° C.

Deros' Verfahren.

B. **Maassanalytische Proben.** Dieselben sind entweder directe (Schwefelnatriumprobe von Schaffner und Eisencyankaliumprobe

Werth der indirecten Proben.

von Galetti) oder indirecte[1]) (Proben von Schwarz, Schober, Balling, Mann, Renard, v. Berg), welche letztere umständlicher sind, indem man Schwefelzink z. B. mit Chlorsilber (Mann), salpetersaurem Silber (Balling), Jod u. s. w. umsetzt und dann in den beiden ersteren Fällen das dem Zink entsprechende Silber mit Rhodankaliumlösung, im letzteren das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natrium titrirt.

Vorsichtsmaassregeln. 1) Schaffner's Schwefelnatriumprobe[2]) (S. 470). Die zu untersuchende Substanz wird in Königswasser erhitzt, zur Trockene gedampft, aus saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt, das höher oxydirte Eisen durch Ammoniak niedergeschlagen, eventuell das Mangan durch Bromwasser oder bei geringem Mangangehalte (1 Mn : 20 Zn) nach Stadler durch phosphorsaures Natrium gefällt und in der abfiltrirten Zinklösung das Zink mit Schwefelnatrium unter Anwendung verschiedener Indicatoren titrirt. Dabei ist u. A. zu berücksichtigen, dass das durch Ammoniak gefällte Eisenoxyd — auch wenn die Fällung aus essigsaurer Lösung geschah oder wenn man die Lösung nach Marquardt's Anweisung in überschüssiges Ammoniak giesst — nach Hampe, Fraatz und Bragard immer noch Zinkoxyd enthält, wohl in chemischer Verbindung, und muss deshalb nochmals aufgelöst und gefällt werden. Nach Schröder sind bei Anwendung von Thalliumpapier als Indicator nachstehende drei Punkte zu erfüllen: grosser und annähernd gleicher Gehalt von Chlorammonium in der Zinklösung, geringer und stets annähernd gleicher Ueberschuss an freiem Ammoniak und die zur Titerstellung benutzte Zinklösung muss ungefähr denselben Gehalt an Chlorammonium und Ammoniak haben, als die zur Analyse dienende Flüssigkeit.

Indicatoren. Von den Indicatoren zur Erkennung des Reactionsendes hat Eisenoxydhydrat (S. 471) den Vorzug, dass dasselbe in die Zinklösung gebracht werden kann, da es weder vor, noch mit dem Zink geschwefelt wird, sondern später; man muss dabei aber stets bei demselben Volumen und derselben Concentration arbeiten oder nach Laur (S. 470) die Volumina nach Beendigung der Bestimmung zurückmessen und die zur Bräunung des Eisenoxydhydrates verbrauchte Menge Schwefelnatrium abziehen. Die Menge des Eisenoxydhydrates hat keinen Einfluss, dagegen muss die Dauer der Einwirkung bei allen Bestimmungen nahezu die gleiche sein zur Erlangung derselben Färbung als Endreaction. Werden als Indicatoren Salze des Nickels, Silbers, Bleies, Kobalts oder Thalliums angewandt (S. 476), so müssen Tupfproben angestellt werden, weil diese Metalle sich gleichzeitig oder vor dem Zink schwefeln, indem man das mit dem Metallsalze imprägnirte getrocknete Papier auf eine Porzellanplatte legt, dasselbe mit einem Streifen Filtrirpapier bedeckt und erst auf dieses einen Tropfen Flüssigkeit bringt. Hinsichtlich der Bräunung der Papiere sind Zweifel über die Endreaction mehr ausgeschlossen, als bei Eisenoxydhydrat, und

1) Schwarz, Lehrb. d. Maassanalyse 1853, S. 123; Bayr. Ind.- u. Gew.-Bl. 1878; Oestr. Ztschr. 1879, S. 64 (Schober); Oestr. Ztschr. 1881, S. 35; B. u. h. Ztg. 1881, S. 63 (Balling); Compt. rend. 67, 450 (Renard); Fresen. Ztschr. 1887, S. 23 (v. Berg). 2) B. u. h. Ztg. 1880, S. 282 (Windakiewicz); 1880, S. 282 (Hampe und Fraatz); 1887, S. 102 (Bragard); 1882, S. 4 (Schröder); Chem.-Ztg. 1883, Nr. 30 (Balling); Fresen. Ztschr. 1886, Hft. 1 (Marquardt); Journ. f. pr. Chem. 91, 318 (Stadler). Winkler, Maassanalyse S. 70.

zweckmässig bringt man auch bei Anwendung der ersteren eine Correction an, indem man bei Einhaltung derselben Concentration, wie bei der Titerstellung, die zur Bräunung des Papieres bei dem betreffenden Volum nöthige Menge Schwefelnatrium abzieht. Der Schärfe der Reaction nach ist nach Bragard die Reihenfolge nachstehende: salpetersaures Thallium (von Schröder zuerst angewandt), essigsaures oder weinsaures Blei in alkalischer Lösung, Chlorkobalt, schwefelsaures Nickel, schwefelsaures Eisen und Eisenchlorid, so dass Thallium- und Bleipapier die anderen an Schärfe übertreffen. Man bereitet ersteres dadurch, dass man 1 g Thallium in concentrirter Salpetersäure löst, den Ueberschuss der letzteren im Wasserbade verdampft, den Rückstand in $^1/_2$ l Wasser löst und damit Filtrirpapier tränkt, welches durch Schwefelnatrium gebräunt wird. Während die Schwefelnatriumprobe nach Hampe nur bis auf $^1/_2$ Proc. genau ist, so ist nach Alexandrowicz der Fehler nicht so gross und Schröder erhielt bei Beobachtung obiger Vorsichtsmaassregeln und Anwendung von Thalliumpapier gegen die analytische Probe nur Differenzen von einigen Zehntel Procenten. Nach Ersterem wird bei Anwesenheit von Cadmium wenig davon mit dem Zink gefällt. Bei sehr bedeutendem Ueberschuss an Ammoniak scheint das Zink durch Schwefelnatrium nicht sofort gefällt zu werden, wohl aber giebt Thalliumpapier schon eine Reaction. Genauigkeit.

Balling hat die Schaffner'sche Probe unter Umgehung von Tupfproben dahin modificirt, dass die Fällung des Zinkes mit Schwefelnatrium statt aus ammoniakalischer aus neutraler Lösung bei Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator geschieht, welches letztere, ein gelblich weisses Pulver, sich in Alkalien mit prachtvoll rother Farbe löst. Die Probe erfordert nachstehende Operationen: Auflösen von 1 bis 2 g Erz, Fällen mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung, wenn nöthig Oxydiren des Eisens im Filtrat durch Salpetersäure oder chlorsaures Kalium, Fällen des Eisens mit kohlensaurem Baryum, Filtriren, nochmaliges Lösen des Eisenniederschlages und Fällen, Ansäuern und Kochen des Filtrates zur Entfernung der Kohlensäure, welche die durch Phenolphtaleïn hervorgebrachte Rosafärbung beseitigen würde, genaues Neutralisiren der erkalteten völlig klaren Lösung bei Zusatz von nur einem Tropfen Rosolsäure, $C_{20}H_{16}O_3$, vorsichtig mit Aetznatron, bis die entstandene gelbe Farbe ohne Trübung verschwindet (bei Trübung muss der Natronüberschuss durch Säure wieder beseitigt werden), was ein Zeichen der Neutralität ist, Verdünnen auf $^1/_4$—$^1/_2$ l, Abpipettiren von 50—100 ccm in einen Kolben, Zusatz von etwas Phenolphtaleïn, $C_{20}H_{14}O_4$, und Titriren mit Schwefelnatrium bis zum Eintritt einer Rosafärbung der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit. Die Probe giebt gute Resultate, erfordert aber einige Gewandtheit im Titriren und die Anwendung von vollkommen reinem, keine organischen Substanzen enthaltendem und ammoniakfreiem destillirten Wasser, letzteres daran zu erkennen, dass, wenn man zu 100 ccm davon Phenolphtaleïn und Schwefelnatrium setzt, nach Zufügung des ersten Tropfens von letzterem die entstandene rothe Färbung auch nach gutem Durchschütteln bleibt. Starke Säuren entfärben die rothe Lösung vollständig, desgleichen nach Bragard Schwefelwasserstoff, wahrscheinlich wegen Reduction zu farblosem Phtaleïn, weshalb derselbe als sichereren Indicator rothfärbendes Balling's Modification.

Corallin vorzieht, wobei aber Ammoniaksalze den Eintritt der Reaction bedeutend verzögern.

Stolberger Verfahren.

Auf Stolberger Zinkhütten[1]) wird bei Anwesenheit von Kupfer 0,5 g feinpulverisirtes, bei 100° getrocknetes Erz in einem Kolben von etwa 500 ccm Inhalt mit 15 ccm Königswasser auf dem Sandbade zur Trockne verdampft, 7 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 2) zugesetzt, bis zum Auftreten weisser Dämpfe eingetrocknet, nach dem Erkalten 50 ccm Wasser hinzugefügt, zur Abscheidung des Kupfers 7 ccm unterschwefligsaures Natrium (1 Salz in 20 Wasser) zugesetzt, bis zum Klarwerden der Flüssigkeit gekocht, filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, das Filtrat $^1/_2$ St. lang gekocht, einige Tropfen Salpetersäure und Bromwasser bis zur rothen Färbung zugesetzt, zur heissen Lösung 25 ccm Ammoniak gegeben, zum Kochen erhitzt, der Eisenniederschlag abfiltrirt, einige Male mit Wasser ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, nochmals mit Ammoniak gefällt, mit heissem Wasser ausgewaschen, zu $^1/_2$ l verdünnt und die Flüssigkeit bis zum folgenden Tag bei gewöhnlicher Temperatur zur Entfernung des Ueberschusses von Ammoniak stehen gelassen. Bei Abwesenheit von Kupfer, aber Anwesenheit von Blei (z. B. in Blende) versetzt man die königsaure Lösung zur Ausscheidung des Bleies mit 3—4 ccm Schwefelsäure (1 : 2), dampft zur Trockne, verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, filtrirt, wäscht mit verdünnter Schwefelsäure aus und fällt das Filtrat mit Ammoniak, wie oben. Zur Titerstellung der Schwefelnatriumlösung dient reines Zink, dessen Menge nach dem ungefähren Gehalt der zu titrirenden Zinkerze (0,22—0,27 g) sich richten muss. Man löst das Zink in 15 ccm Königswasser, verdünnt mit Wasser, fügt 25 ccm Ammoniak hinzu, füllt mit Wasser bis zur $^1/_2$ l-Marke auf und lässt bis zum folgenden Tag stehen.

Verfahren.

2) Galetti's Ferrocyankaliumprobe[2]) (S. 477). Nach Abscheidung der durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung fällbaren Metalle, sowie von Nickel, Eisen und Mangan wird in der etwa 200 bis 250 ccm messenden salzsauren Lösung in einer Porzellanschale mit Ferrocyankalium von 0,01 Gehalt das Zink titrirt. Der Niederschlag, welcher sich nur schwierig absetzt, wenn nicht überschüssige Zinklösung vorhanden ist, besteht nach Bragard aus $Zn_3\,K_2\,Fe_2\,(CN)_{12} = 3\,Zn(CN)_2 + 2\,KCN + 2\,Fe(CN)_2$. Ist die Zinklösung im Ueberschuss vorhanden, war somit die Fällung nicht vollständig, so enthält der Niederschlag $Zn_5\,K_2\,Fe_3\,(CN)_{18} = 5\,Zn(CN)_2 + 2\,KCN + 3\,Fe(CN)_2$, und wenn der Ueberschuss an Zink nur gering, so entstehen Fällungen, deren Zusammensetzung keiner der beiden obigen entspricht. Während nach Fahlberg (S. 477) ein Mangangehalt nicht störend wirkt, muss ein solcher nach Galetti und Mahon beseitigt werden, weil nach Letzterem Ferrocyankalium in der wässerigen Lösung eines Mangansalzes nicht sofort, aber bei Anwesenheit von Chlorammonium einen Niederschlag giebt, weshalb es sich empfiehlt, die ammoniakalische Lösung mit Essigsäure deutlich anzusäuern, durch Schwefelwasserstoff das Zink zu fällen, das Schwefelzink in Salzsäure zu lösen und

Modificationen.

1) Mohr-Classen, Titrirmethode 1886, S. 744. 2) Eng. and Min. Journ. 1881, Vol. 2, Nr. 21 (Monger); Fresen. Ztschr. 1883, S. 245 (Mahon); Chem.-Ztg. 1882, S. 1034; B. u. h. Ztg. 1882, S. 489 (Giudice); B. u. h. Ztg. 1887, S. 102 (Bragard).

zu titriren. Als Indicator dient essig- oder salpetersaures Uran, indem man zur Ausschliessung des Zinkniederschlages von der Reaction einen Tropfen Uranlösung auf Filtrirpapier bringt, ebenso den Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit und letzteres Papier so auf ersteres legt, dass der etwa mitgenommene Zinkniederschlag nach oben zu liegen kommt. Erst die Braunfärbung des Uranpapiers, nicht die Unterseite des Zinkpapiers, ist als Endreaction zu betrachten. Nach Bragard erreicht man eine Genauigkeit von $^1/_2$ Proc., eine erhebliche Abhängigkeit vom Volum ist nicht zu beobachten und ein Ammoniakzusatz bewirkt keine Veränderung, wohl aber muss der Salzsäurezusatz überall annähernd derselbe sein. Mit dem Giudice'schen Verfahren des Titrirens in ammoniakalischer Lösung bei einem Ferrisalz als Indicator erhielt derselbe keine übereinstimmenden Resultate. Monger titrirt das Zink in der erhitzten Flüssigkeit.

3) Zur Bestimmung des Zinkes im Zinkstaube[1]) sind volumetrische Methoden u. A. von Drevsen und Weil, letztere von Kupferschläger verbessert, angegeben; andere Methoden der Werthbestimmung gründen sich auf die Ermittelung der Menge des daraus mit Salzsäure zu entwickelnden Wasserstoffes (Morse, Barnes, Beilstein und Jawein) oder auf die Menge des dadurch aus Kupfervitriol abzuscheidenden Kupfers, welches mit Cyankalium titrirt wird (Kosmann, Liebschütz). Zinkstaub.

X. ZINN.

Nasse Proben (S. 487). Die Aufschliessung des Zinnsteines geschieht zweckmässig durch Erhitzen im Wasserstoffstrom[2]) und Auflösen des Rückstandes in Salzsäure, welches Verfahren neben leichter Ausführbarkeit und grosser Accuratesse noch den Vortheil gewährt, dass dasselbe eine Trennung des Zinnsteines von unlöslichen Silicaten u. s. w. gestattet, so dass diese aus einem derartigen Mineralgemenge gesondert und für sich untersucht werden können. Aufschliessen des Zinnsteines.

Elektrolytisch bestimmt Classen[3]) das Zinn durch Behandlung der Substanz mit Salpetersäure, Abdampfen des Ueberschusses derselben, Zusatz von Wasser, Abfiltriren des Zinnoxydes, Auswaschen mit salpetersäurehaltigem Wasser, Auflösen in möglichst wenig heisser concentrirter Salzsäure, Abdampfen im Wasserbade fast bis zur Trockene, Verdünnen mit Wasser, Zusatz von überschüssigem oxalsaurem Ammonium und Elektrolysiren, wobei sich das Zinn mit schön silbergrauer Elektrolyse.

---

1) Fresen. Ztschr. 1880, S. 50 (Drevsen); Chem.-Ztg. Repert. 1886, Nr. 37 (Weil); Chem.-Ztg. 1885, Nr. 56 (Morse); Dingl. Journ. 237, 145 (Beilstein und Jawein); Fresen. Ztschr. 1886, S. 448 (Liebschütz); Dingl. Journ. 260, 383 (Barnes); Dingl. Journ. 264, 47 (Kupferschläger). 2) Muspratt's techn. Chem. 1879, Bd. 7, S. 1514 (Rivot); B. u. h. Ztg. 1886, S. 173 (Bärwald); Chem.-Ztg. 1887, Nr. 2 (Hampe). 3) Classen, Quant. Analyse auf elektrolyt. Wege 1882. B. u. h. Ztg. 1882, S. 87 (Classen); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1884, S. 646 (Crismes). — Analysirverfahren von Zinnhärtlingen von Fresenius und Hintz in Fresen. Ztschr. 1885, S. 412.

Farbe auf dem Platin absetzt, welches, wie bei Zink, beim Weglösen des Zinnes einen schwarzen Ueberzug behält.

Maassanalyse.

Ein maassanalytisches Verfahren zur Zinnbestimmung mittels chromsauren Kaliums ist von Crismer angegeben.

XI. WISMUTH.

Elektrolyse.

Nasse Proben[1]) (S. 494). Nach modificirter Classen'scher Methode wird von Eliasberg Wismuth elektrolytisch in der Weise bestimmt, dass das abgewogene Wismuthsalz, z. B. Nitrat, in einer tarirten Platinschale mit 10 ccm oxalsaurem Kalium in Lösung (1 : 3) erwärmt, nach und nach festes oxalsaures Ammonium bis zur völligen Lösung hinzugefügt, auf 150 ccm verdünnt und bei 70—80° C. mit so schwachem Strome elektrolysirt wird, dass derselbe im Voltameter kaum Gasentwickelung zeigt. Man kann denselben durch zwei Meidinger-Elemente hervorbringen, in deren Stromkreis ein Widerstand von etwa 60 Ohm eingeschaltet ist. Ist nach etwa 16 St. die Hauptmenge Metall abgeschieden, so giebt man reine Oxalsäure bis zur sauren Reaction hinzu, elektrolysirt weiter, bis nach etwa 24 St. Schwefelwasserstoff auf einen Tropfen Flüssigkeit nicht mehr reagirt, und wäscht dann das fest haftende, schön krystallinische Metall aus. Da dasselbe leicht Oxyd enthält, so löst man dasselbe zweckmässig in wenig concentrirter Salpetersäure, dämpft im Wasserbade zur Trockne, glüht das Nitrat und bestimmt das Wismuth als Oxyd. — Nach Smith schlägt sich Wismuth sowohl aus Sulfat, als auch aus Citrat in alkalischer Lösung oder aus Citrat vermischt mit Natriumcitrat und freier Säure gleichmässig compact durch den galvanischen Strom nieder.

Wismuthbestimmung in Kupfer.

— Zur Bestimmung von Wismuth in Kupfer löst man 50 g von letzterem in 450 ccm Salpetersäure von 1,18 spec. Gew., fügt soviel kohlensaures Natrium hinzu, dass ein starker Niederschlag entsteht, ohne jedoch alles Kupfer auszufällen, filtrirt, löst ersteren, welcher alles Wismuth enthält, in Salzsäure und giesst die Lösung in Wasser, wo sich dann basisches Wismuthchlorid abscheidet.

XII. QUECKSILBER.

A. Trockene Proben.

Modification.

1) Eschka's Golddeckelprobe[2]) (S. 498, 618). Die geringste Spur Quecksilber erkennt man nach Kroupa, wenn man auf den Quecksilberspiegel am Golddeckel ein Stückchen Jod bringt, wo dann nach wenigen Minuten sich ein scharlachrother Fleck zeigt, umgeben von einem gelblich grünen, nöthigenfalls mit der Lupe zu betrachten; auch

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 1622, 2771 (Classen); 1883, S. 1862 (Smith); 1886, S. 323 (Eliasberg). 2) Oestr. Ztschr. 1883, Nr. 47, 52; 1886, S. 109 (Kroupa).

beim Reiben des Spiegels mit alkoholischer Jodtinctur zeigt sich diese Reaction. — Der Goldverflüchtigung mit dem Quecksilber, somit einer Gewichtsabnahme des Golddeckels, wird dadurch entgegengewirkt, dass man denselben anfangs bei gelinder Hitze ausglüht und erst nach dem Verschwinden des Quecksilberspiegels die Hitze bis zum Leuchten des Deckels steigert. **Conserviren des Golddeckels.**

Diese Probe ist in Idria als Betriebsprobe eingeführt und gelten dabei nach Balling folgende tolerirte Ausgleichdifferenzen: **Ausgleichsdifferenzen.**

Erzgehalt		Ausgleichdifferenzen
0— 0,4 Proc.	. . . . .	0,04 Proc.
0,4— 0,7 „	. . . . .	0,06 „
0,7— 1,0 „	. . . . .	0,08 „
1,0— 3,0 „	. . . . .	0,15 „
3,0— 5,0 „	. . . . .	0,20 „
5,0—10,0 „	. . . . .	0,25 „
10,0—20,0 „	. . . . .	0,35 „
20,0—30,0 „	. . . . .	0,45 „
30,0 u. darüber	. . . . .	0,50 „

2) Attwood's Amalgamprobe.[1]) Silber- oder Goldamalgam wird in einer kleinen, in einem Kohlenöfchen befindlichen, Gussstahlretorte mittels der Löthrohrflamme erhitzt und der durch den Retortenhals abdestillirte Quecksilberdampf in Wasser condensirt. **Verfahren.**

B. Nasse Proben.

1) Elektrolytische Proben (S. 504).[2]) Nach L. de Escosura erhitzt man zu Almaden in Spanien 0,5 g Erz mit 10—15 ccm Salzsäure und 20 ccm Wasser in einer Porzellanschale zum Sieden, fügt in kleinen Mengen 0,5—1 g chlorsaures Kalium hinzu, dann nach stattgehabter Zersetzung des Erzes 50 ccm Wasser, treibt das Chlor durch Kochen aus, fällt in Kochhitze durch 20—30 ccm einer gesättigten Lösung von schwefligsaurem Ammonium Selen und Tellur unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, lässt $^1/_2$ Stunde absetzen, filtrirt, wäscht bis zum Erfolg von etwa 200 ccm Flüssigkeit aus, bringt als Elektroden ein gewogenes Goldblech mit dem Zinkpol und ein Platinblech mit dem anderen Pol in Verbindung, verwendet zwei Bunsen'sche Elemente und nimmt nach 20—30 St. das Goldblech heraus, dessen Mehrgewicht den Quecksilbergehalt angiebt. Auch kann man die Elektrolyse direct mit dem Erze in der Weise vornehmen, dass man z. B. 0,2 g 10procentiges Erz in einer Platinschale von etwa 9 cm Durchmesser mit 10 ccm Salzsäure, 90 ccm Wasser und 20 ccm schwefligsaurem Ammonium übergiesst, in die auf eine Unterlage gestellte Schale eine gewogene Goldscheibe von 4 cm Durchmesser taucht, deren Stiel mit dem Zinkpol verbunden ist, und die Schale mit dem anderen Pol verbindet, wo sich dann das Quecksilber nach 24 St. niederschlägt. Die angewandte Batterie besteht aus sechs Elementen, jedes ein 0,10 m weites und 0,16 m hohes Glasgefäss mit an zwei Kupferdrähten in $^2/_3$ der Höhe aufgehängter Zinkscheibe, von deren Mittelpunkt ein spiralförmiger, mit Isolirmittel überzogener, mit dem anderen Ende in das benachbarte **Verfahren.**

1) B. u. h. Ztg. 1887, S. 60, 153. 2) Chem.-Ztg. 1886, S. 100 (Escosura); Classen, Quant. chem. Analyse. 2. Aufl.; Fresen. Ztschr. 1886, S. 404 (Classen); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, S. 2319 (Wolff); 1886, S. 325 (Classen und Ludwig).

Modificationen.

Glasgefäss tauchender Kupferdraht ausgeht. Die Glasgefässe enthalten Kupfervitriolkrystalle und Wasserfüllung. Erze mit 0,1 Proc. Quecksilber geben noch genaue Resultate. Ein ähnliches Verfahren ist schon früher von Classen[1]) nur mit der Modification angegeben, dass statt Salzsäure eine verdünnte Kochsalzlösung genommen wurde, in welcher man das Erz suspendirte. — Wolff scheidet Spuren von Quecksilber (z. B. noch 0,01 mg in 100 g Flüssigkeit) elektrolytisch auf einem Büschel vergoldeter Platindrähte bei einem Strom von etwa 50 ccm Knallgas in 1 Stunde ab und verwandelt dasselbe in einer Capillarröhre durch Joddämpfe in sich sublimirendes Quecksilberjodid. — Classen und Ludwig fällen Quecksilber aus schwach salpetersaurer Lösung in 12—16 St. bei einem Strome von 0,5—1 ccm Knallgas in der Minute.

Verfahren.

2) Maassanalytische Proben.[2]) Die Haswell'sche Probe beruht darauf, dass Quecksilberchlorür bei Gegenwart einiger Tropfen Zinnchlorid durch Uebermangansäure rasch in lösliches Quecksilberchlorid übergeführt wird, wobei die gegen Schluss der Reaction eintretende Klärung der Flüssigkeit das Herannahen des Reactionsendes anzeigt, welches sich dann durch das Stehenbleiben einer schwachen Rosafärbung zu erkennen giebt. — Kroupa setzt Quecksilberchlorür mit Schwefelwasserstoffwasser in Schwefelquecksilber und Chlorwasserstoffsäure um und bestimmt den Chlorgehalt der letzteren mit Zehntsilberlösung. Auch kann Quecksilberchlorür durch Kalilauge zerlegt und in dem gebildeten Chlorkalium das Chlor mit Silberlösung titrirt werden.

XIII. ANTIMON.

Nach V. Meyer[3]) verdampft das Antimon bei über 1300° C.

Aufschliessen.

A. **Nasse Proben.** Zum Aufschliessen[4]) antimonhaltiger Substanzen wenden Donath und Fröhde entwässertes und feingepulvertes unterschwefligsaures Natrium an, wo dann die beim Auslaugen der Schmelze erhaltene schwach gefärbte Flüssigkeit beim Zusatze von Säure weit weniger Schwefel abscheidet, als wenn das Aufschliessen durch Schmelzen mit Soda und Schwefel geschehen ist, wie beim Becker'schen Verfahren (S. 508).

1) Gewichtsanalytische Proben (S. 508).

Elektrolyse.

a) Zur Fällung des Antimons auf elektrolytischem Wege[5]) (S. 508) lösen Classen und Ludwig Schwefelantimon in gelbem Schwefelnatrium, fügen ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd bis zum Farbloswerden der Flüssigkeit oder bis zur Bildung eines Schwefelantimonniederschlages in der farblosen Flüssigkeit, dann zur erkalteten Lösung

---

1) Mohr-Classen, Titrirmethode 1886, S. 770. 2) Oestr. Ztschr. 1882, Nr. 24; B. u. h. Ztg. 1882, S. 370 (v. Jüptner-Haswell); Oestr. Ztschr. 1883, Nr. 47, 52; B. u. h. Ztg. 1884, S 225 (Kroupa). 3) Chem.-Ztg. 1886, Nr. 11. 4) Fresen. Ztschr. 1880, S. 23 (Donath); Poggend. Ann. 119, 317 (Fröhde). 5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1885, S. 1104; 1886, S. 323 (Classen und Ludwig).

10 ccm einer concentrirten Lösung von Natriummonosulfid hinzu und elektrolysiren in einer Platinschale mit einem Strom von 1,5—2 ccm Knallgas pro Min., wozu 5—6 Meidinger Elemente genommen werden. Die Ausfällung ist nach 10—12 Stunden beendigt und es haftet das Antimon als grauer glänzender Ueberzug fest an der Schale. Antimon lässt sich von Arsen, wenn letzteres als Arsensäure oder analoge Verbindung vorhanden ist, trennen durch Zersetzen mit Königswasser, Eindampfen, Lösen des Rückstandes in 2—3 ccm Wasser, Hinzufügen von soviel einer concentrirten Lösung von reiner Natronlauge, dass etwa 1 g $NaOH$ in der Flüssigkeit vorhanden ist, Zusatz von 60 ccm Schwefelnatriumlösung und Elektrolysiren, wo dann Antimon gefällt wird und Arsen in Lösung bleibt.

b) Man fällt metallisches Antimon aus salzsaurer Lösung mit überschüssiger Eisenfeile in der Wärme, dann folgt Filtriren auf einem mit wenig Eisenfeile versehenen Filter, Auswaschen mit stark verdünnter heisser Salzsäure, Abspritzen des leicht oxydirbaren Antimons vom Filter, Auflösen in Salzsäure und chlorsaurem Kalium, Kochen der verdünnten Lösung mit schwefliger Säure und Fällen des Antimons mit Schwefelwasserstoff als Sb_2S_3, Bestimmen desselben als solches (S. 508) oder besser als antimonsaures-Antimonoxyd (S. 508). — Kommen Zinn und Antimon z. B. legirt zusammen vor, so behandelt man 1 g mit 10 ccm Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., verdünnt mit Wasser, kocht, filtrirt, spritzt nach dem Auswaschen das Gemisch von Zinn- und Antimonsäure vom Filter, löst in rauchender Salzsäure auf, scheidet das Antimon durch Eisenfeile in obiger Weise metallisch ab, fällt das in Lösung bleibende Zinn durch Schwefelwasserstoff, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser aus, welchem schwefelsaures Ammon zugesetzt worden, und führt das Schwefelzinn in Zinnsäure über (S. 488). — Zur Trennung von Antimon und Arsen fällt man dieselben aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, behandelt die Schwefelmetalle mit heisser rauchender Salzsäure, wobei sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff das Schwefelantimon löst, leitet das Gas, nachdem in dem Gefässe die Luft durch Kohlensäure verdrängt worden, in abgemessene Jodlösung, titrirt den Ueberschuss von Jod zurück und findet aus dem Verbrauch an Jod den Schwefel- (S. 451) resp. den Antimongehalt des in dem Niederschlage gewesenen Sb_2S_3 ($H_2S + 2J = 2HJ + S$); oder man kann auch aus der salzsauren Antimonlösung das Antimon in obiger Weise ermitteln. Das auf dem Filter zurückgebliebene Schwefelarsen wird zur Oxydation mit Salpetersäure oder besser mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd behandelt (wobei sich weniger leicht Schwefel abscheidet, wohl aber meist Kieselsäure, von dem zur Bereitung des Wasserstoffsuperoxyd benutzten Baryumsuperoxyd herrührend, wo dann filtrirt werden muss), und fällt die Arsensäure mit Magnesiagemisch. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen und Trocknen möglichst vom Filter genommen, das daran Haftende mit schwacher Salpetersäure weggelöst, in einen Porzellantiegel filtrirt, zur Trockne gedampft, der Niederschlag vom Filter hinzugethan, die Masse mit wässrigem salpetersauren Ammonium befeuchtet, zur Trockne gedampft, im Finkener'schen Stativ (Fig. 26) erhitzt und bei unbedecktem Tiegel über dem Muencke'schen Brenner (Fig. 5) stark geglüht (S. 511), grössere Mengen über dem Gebläse.

Fällen durch Eisen.

Trennung von Zinn.

Trennung von Arsen.

2) Maassanalytische Proben[1] (S. 509).

Verfahren. a) Herroun's Jodprobe. Man löst z. B. eine Legirung von Antimon und Zinn in starker Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kalium, siedet zur Verdunstung des Chlors, fügt überschüssiges Jodkalium hinzu, aus welchem nur Antimonchlorid, nicht Zinnchlorid, Jod ausscheidet und titrirt letzteres mit unterschwefligsaurem Natrium, dessen Menge, mit 0,48031 multiplicirt, das Gewicht des Antimons ergiebt.

Verfahren. b) Weil's Zinnchlorürprobe.[2] Dieselbe beruht auf der Reduction des Kupfer- und Antimonchlorids durch Zinnchlorür ($Sb\,Cl_5 + Sn\,Cl_2 = Sb\,Cl_3 + Sn\,Cl_4$ und $2\,Cu\,Cl_2 + Sn\,Cl_2 = 2\,Cu\,Cl + Sn\,Cl_4$). Man zersetzt 2—5 g Probesubstanz durch Königswasser und überschüssige Salzsäure, fügt etwas übermangansaures Kalium bis zu bleibender Rothfärbung hinzu, kocht bis zum Verschwinden der rothen Farbe und bis Jodkaliumstärkepapier von den entweichenden Dämpfen nicht mehr gebläut wird, verdünnt die Antimonsäure enthaltende Lösung bis auf $^1/_4$ l mit wässriger Lösung von Weinsäure, setzt zu 25 ccm entnommener Flüssigkeit eine gemessene Menge Kupfervitriollösung von bekanntem Kupfergehalte hinzu, erhitzt zum Sieden, versetzt mit 25 ccm concentrirter Salzsäure und titrirt die siedende Lösung mit Zinnchlorür bis zum Farbloswerden, deren Wirkungswerth auf das Kupfer bekannt sein muss. Da man alsdann die Anzahl ccm an Zinnchlorürlösung, welche der zugesetzten Menge Kupfersalz entsprechen, kennt, so bezeichnet der Mehrverbrauch das dem Antimon entsprechende Volum an Reactiv. Wird das diesem Volumen entsprechende Kupfer berechnet und die gefundene Zahl mit 0,96214 multiplicirt, so erhält man den Antimongehalt, indem nach obigen Formeln 1 Aeq. Antimon 2 Aeq. Kupfer, somit $\frac{Sb}{2\,Cu} = \frac{122}{126{,}4} = 0{,}96214$ entspricht.

Spec. Gewicht. B. **Specifische Gewichtsprobe.** Faunckes[3] bestimmt den Antimongehalt im Hartblei durch das specifische Gewicht.

XIV. ARSEN.

Modification. 1) Reich-Richter'sche Silberarseniatprobe[4] (S. 511). Wird bei dieser seit 1864 im Laboratorium der fiskalischen Hüttenwerke in Freiberg ausgeführten Probe die Silberlösung mit Ammoniak nur neutralisirt, so enthält nach Leroy Mc Cay die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit noch geringe, aber deutliche Mengen Arsen, was sich bei nachstehender Manipulationsweise umgehen lässt: Schmelzen mit Soda und Salpeter im Platintiegel, Auslaugen mit warmem Wasser, Filtriren, Ansäuern des Filtrates mit Salpetersäure, Kochen zum Austreiben der Kohlensäure und salpetrigen Säure, Abkühlen, Zusatz von Ammoniak bis zur Bläuung von Lackmuspapier, Zusatz von einigen

1) Chem. News 45, 101 (Herroun); Rev. univers. d. mines, Juli und August 1882, p. 191; Chem.-Ztg. 1883, Nr. 91 u. 92; B. u. h. Ztg. 1884, S. 164 (Balling). Winkler, Maassanalyse S. 62. 2) Fresen. Ztschr. 17, 438; 23, 348; B. u. h. Ztg. 1884, S. 164, 532. 3) Chem.-Ztg. Rep. 1887, Nr. 15. 4) Eng. and Min. Journ. Vol. 35, p. 25[illegible] (Pearce); Chem.-Ztg. 1883, Nr. 72 (Frost); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1883, S. 2317 (Leroy Mc Cay); Chem. News 48, 85 (Low). — Clark, Bestimmung des Arsengehaltes in Pyriten als Magnesiumarseniat in Chem.-Ztg. Rep. 1887, Nr. 20.

Tropfen Salpetersäure bis zur sauren Reaction, dann von verdünntem Ammoniak, so dass das Lackmuspapier sich erst binnen einer halben Minute bläut, Filtriren bei Ausscheidung von Thonerde, Zusatz von neutraler Silberlösung in geringem Ueberschusse, Umrühren, Filtriren, Prüfung des Filtrates mit etwas salpetersaurem Silber, verdünnter Salpetersäure und Ammoniak und entweder Abtreiben des Silberarseniats (S. 513) oder Auflösen desselben auf dem Filter in verdünnter Salpeter säure, wobei Chlorsilber ungelöst bleibt, Zusatz von 5 ccm schwefelsaurem Eisenoxyd-Ammonium und Titriren des Silbers nach Volhard's Verfahren mit Rhodanammonium. Antimon ist bei der Probe, welche sich in $^1/_2$ St. ausführen lässt, wegen Bildung von unlöslichem antimonsaurem Natrium ohne Einfluss, dagegen verhalten sich Phosphor und Molybdän ähnlich wie Arsen. Man kann mit kleinen Mengen Substanz arbeiten, da eine kleine Quantität Arsen der etwa 6fachen Menge Silberarseniat entspricht. Das Verfahren ist bequem, giebt zufriedenstellende Resultate und ist von Lehmann auch zur Bestimmung von Arsen in Kupfer empfohlen, eignet sich auch zur Bestimmung von Arsen in Arsenerzen, Kupfererzen und Hüttenproducten.

2) Arsenproben für Eisen.[1]) Nach der Modification von Gröndahl löst man 6 g Eisencarburet in 60 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. in einem mindestens 300 ccm fassenden Becherglase, dampft in einer ca. 150 ccm haltenden Porzellanschale zur Trockene, glüht den zerriebenen Rückstand in einem Porzellantiegel, bis keine salpetrigen Gase mehr bemerkbar sind, versetzt die Masse in einer Porzellanschale mit 10 ccm Schwefelsäure von 1,83 spec. Gew., dampft unter Umrühren zur Trockene, bringt die trockene Masse mit 8—12 g feinzertheiltem schwefelsaurem Eisenoxydul in einen ca. 300 ccm fassenden Kolben, reinigt die Schale mit Salzsäure von 1,19 spec. Gew. in denselben Kolben, setzt soviel Salzsäure zu, dass deren Gesammtmenge 60 ccm ausmacht, und destillirt Arsentrichlorid ab, indem ein durch den Kolbenpfropfen gehendes gebogenes Glasrohr mittels Kautschukschlauches mit einer 50 ccm fassenden Pipette verbunden ist, deren Spitze man in ein zum Theil mit destillirtem Wasser gefülltes Becherglas etwa 12 mm unter dem Wasserspiegel eintauchen lässt. Man erhitzt den Kolben etwa 20 Min., bis die Ausweitung der Pipette warm wird, erhitzt das Glas nebst Inhalt auf 70° C., fällt durch Schwefelwasserstoff das Arsen aus, filtrirt rasch auf ein gewogenes Filter, wäscht mit warmem Wasser aus, trocknet bei 100—110° C. und wägt, wo dann der Niederschlag 60,98 Proc. Arsen enthält. — Eisenerze werden nach der Auflösung in Salpetersäure mit Salzsäure von 1,19 spec. Gew. digerirt. Gröndahl's Verfahren.

Nach Sprenger löst man 5 g Eisen in Königswasser unter Zusatz von etwas Weinsteinsäure, entfernt die Kieselsäure, reducirt das Eisenchlorid durch schweflige Säure, fällt durch Schwefelwasserstoff Antimon, Arsen und Kupfer, zieht erstere beiden durch Schwefelnatrium aus, fällt die Schwefelmetalle durch verdünnte Salzsäure, zieht Schwefelarsen durch verdünntes Ammoniak oder kohlensaures Ammonium aus, fällt wieder, oxydirt nach dem Filtriren mit Salpetersäure und fällt arsensaures Sprenger's Verfahren.

1) Stahl und Eisen 1884, S. 485 (Lundin); B. u. h. Ztg. 1886, S. 30 (Perillon); 1886, S 374 (Gröndahl); 1886, S. 472 (Sprenger).

Ammonium-Magnesium aus. Das Schwefelantimon wird entweder durch Salpetersäure in antimonigsaures Antimonoxyd übergeführt oder mit Salzsäure behandelt und der entwickelte Schwefelwasserstoff mit Jodlösung und unterschwefligsaurem Natrium gemessen (S. 451) und daraus das Antimon berechnet (S. 63).

Arsen in Kupfer.

3) Pattinson's Arsenprobe für Kupfer.[1] Die salpetersaure Lösung wird mit Aetznatronlauge neutralisirt und noch mit wenig Na H O versetzt, das gefällte arsensaure Kupfer ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst und nach Zusatz von Ammoniak die Arsensäure durch Magnesiamischung gefällt (S. 511). Das Salz braucht nach Bunsen sehr lange Zeit (an 42 St.) zum Trocknen, indem dasselbe sein Krystallwasser erst nach dieser Zeit bei stetem Erhitzen auf 105° C. verliert, und wird besser in Pyroarseniat übergeführt.

XV. SCHWEFEL.

A. Gewichtsanalytische Proben.

Allgemeines.

I. Baryumsulfatprobe (S. 521). Der Schwefel wird durch Aufschliessen der Substanz auf trockenem oder nassem Wege in Schwefelsäure übergeführt und diese durch Chlorbarium gefällt.[2] Den eisenhaltigen Niederschlag reinigt man durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure im Platintiegel, in welcher sich Alles löst, und giesst die Lösung in Wasser, wo dann eisenfreies Sulfat sich ausscheidet. Zum rascheren Absetzen des schwefelsauren Baryums fügt Ziegler salpetersaures Silber hinzu, wo dann das gebildete Chlorsilber ersteres mit niederreisst. Letzteres wird alsdann mit Ammoniak wieder ausgezogen.

Zur hinreichend genauen Bestimmung eines Schwefelgehaltes im Roheisen kann es sich empfehlen, eine grössere Menge davon durch neutrale Kupfer- oder Eisenchloridlösung zu zersetzen und den im Rückstand angereicherten Schwefel zu ermitteln.

1) Aufschliessen auf trockenem Wege (S. 522).[3])

Böckmann's Verfahren.

a) Durch Alkalien. Schwefelkies und Kiesabbrände werden in Mengen von resp. 0,5 und 2 g nach Böckmann in einem Platintiegel mit 25 g einer Mischung von 6 Thln. kohlensaurem Natrium und 1 Thl. chlorsaurem Kalium über dem Gebläse geschmolzen, die Schmelze mit Wasser ausgelaugt, in ein hohes, überschüssige Salzsäure enthaltendes Becherglas filtrirt, die erwärmte Lösung mit heisser Chlorbariumlösung gefällt, nach dem Absetzen des Niederschlages in der Wärme filtrirt u. s. w. — Clark erhitzt 1—1,5 g Kies mit dem 4fachen Gewicht eines zusammengeriebenen Gemisches von Aetzkali und frisch ausgeglühter Magnesia im Platintiegel ³/₄ St. in Rothglühhitze, laugt die

Clark's Verfahren.

---

1) Polytechn. Notizbl. 1882, S. 237 (Pattinson); Liebig's Annalen 192, 305 (Bunsen). 2) Ueber Ausfällung von schwefelsaurem Baryum aus eisenreichen Lösungen in Fresen. Ztschr. 1881, S. 53 (Fresenius.); S. 419 (Lunge). 3) Oestr. Ztschr. 1882, Nr. 9 (Ziegler); Fresen. Ztschr. 1882, S. 90 (Böckmann); 1886, S. 559 (Clark); (Chem.-Ztg. 1885, S. 1502, Lunge's Bemerkung). Ann. d. min. Livr. 4 de 1883, p. 142; B. u. h. Ztg. 1884, S. 90 (Lodin). Muck, Steinkohlen-Chemie 1881, S. 69. B. u. h. Ztg. 1884, S. 90 (Eschka).

Schmelze mit Wasser aus, fällt etwa anwesendes Blei durch Kohlensäure, kocht auf, filtrirt, kocht den unlöslichen Rückstand dreimal mit sodahaltigem Wasser aus, filtrirt und fällt das siedende Filtrat mit Chlorbarium. Nach Lunge ist dieses Verfahren für Pyrite nicht brauchbar, weil der Schwefelgehalt von anwesendem Bleiglanz, Schwerspath und Gyps mit bestimmt wird. — Von Brennmaterial erhitzt Lodin 1 g mit 10 g reinem kohlensaurem Kalium im Silbertiegel im Sandbade bis zum völligen Austreiben des Wassers, fügt etwas Salpeter hinzu, erhitzt zur Rothgluth, versetzt nach dem Verpuffen wiederholt mit Salpeter und giebt zuletzt beim Erhitzen über einem Bunsen'schen Brenner einen Ueberschuss davon, worauf man die Masse auslaugt und die Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise als Barytsalz fällt. Dieses enthält immer Alkali, was nicht der Fall ist, wenn man das Eschka'sche Verfahren (S. 523) anwendet. Es kann dabei aber statt eines Platintiegel ein Porzellantiegel genommen werden. Bei recht feingepulvertem Probirgut und einem Ueberschuss von Magnesia und Soda lassen sich nach diesem Verfahren auch Metallschwefelungen probiren, z. B. 0,25 g Kupferkies, beschickt mit 1 g Magnesia und 0,50 g Soda. — Muck wendet das Eschka'sche Verfahren in der Modification an, dass man 0,5—1 g feingepulverte Steinkohle mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge eines Gemisches von 1 Thl. Soda und 2 Thln. gut gebrannter Magnesia (beide frei von Schwefel oder von bekanntem Schwefelgehalt) in einem schief liegenden Tiegel bis zur völligen Einäscherung glüht, die erkaltete Masse mit heissem Wasser übergiesst, Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung zusetzt, bis zur Erschöpfung auskocht und das angesäuerte Filtrat nach der Verjagung des Broms mit Chlorbaryum fällt. — Atkinson glüht 1 g Brennmaterial zur Bestimmung des Gesammtschwefelgehaltes nur mit 5 g wasserfreier Soda in einer flachen Platinschale und laugt aus. — Elsom schmilzt 1 Thl. Brennmaterial mit 8 Thln. Salpeter, 16 Thln. Kochsalz und 4 Thln. Potasche, laugt aus und fällt die angesäuerte Lösung mit Chlorbaryum.

Lodin's Verfahren. Muck's Verfahren. Atkinson's Verfahren. Elsom's Verfahren.

b) Durch Erhitzen im Sauerstoffstrome[1]) (S. 523). Welch erhitzt 5 g Pyrit im Sauerstoffstrom in der Verbrennungsröhre, leitet die gebildete schweflige Säure in 30 ccm einer Lösung von Brom in einem Gemisch gleicher Theile Salzsäure von 1,1 sp. Gew. und Wasser und fällt die gekochte Flüssigkeit mit siedender Chlorbaryumlösung. — Drown verbrennt Steinkohle in Sauerstoff, leitet die erzeugte schweflige Säure in bromhaltige Salzsäure oder in übermangansaures Kalium und schmilzt den Rückstand noch mit kohlensaurem Natrium.

Welch's Verfahren. Drown's Verfahren.

2) Aufschliessen auf nassem Wege (S. 524).

a) Durch oxydirende Säuren[2]) (S. 524). Lunge zersetzt Schwefelkies durch eine Mischung von 1 Thl. rauchender Salzsäure und 3 Thln. Salpetersäure von nicht über 1,42 spec. Gew., wobei sich der Schwefel am vollständigsten oxydirt. — Platz löst Eisen in Salz- und Salpetersäure und umgeht die von Fresenius beobachteten Fehler bei der Barytfällung, dass schwefelsaurer Baryt aus der Lösung nicht vollständig

Lunge's Verfahren. Platz' Verfahren.

1) Chem.-Ztg. Repert. 1886, Nr. 34 (Welch); Oestr. Ztschr. 1882, Nr. 8 (Drown); Chem.-Ztg. 1886, S. 99 (Atkinson). Rng. and Min. Journ. 1886, Vol. 42, Nr. 23 (Elsom). 2) Fresen. Ztschr. 1883, S. 571 (Lunge); Stahl u. Eisen 1887, Ar. 4 (Platz); B. u. h. Ztg. 1887, S. 238 (Tamm).

gefällt wird und der Niederschlag eisenhaltig ist, durch Fällen in der Kälte und Auswaschen mit kaltem Wasser.

Brown's Verfahren.

b) Durch Brom[1]) (S. 449). Brown behandelt Brennmaterialien mit einer mit Brom gesättigten Lösung von Bromkalium, dampft zur Trockne, löst den Rückstand in Salzsäure, filtrirt ab und fällt mit Chlorbaryum. — Drown erhitzt feingepulverte Sulfide mit Aetznatronlauge von 1,25 spec. Gew., fügt vorsichtig Brom bis zum Ueberschuss hinzu, säuert mit Salzsäure an, dampft behufs Abscheidung von Kieselsäure zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf und fällt mit Chlorbaryum. — Rodewig fügt in einem Stöpselglase von etwa 100 ccm Inhalt zu 0,5 g Substanz (Schwefelkies u. s. w.) 30 ccm Wasser und 4 ccm Brom, schüttelt bei aufgesetztem Stöpsel 5 Minuten, bis alles Brom in Lösung gegangen oder sich kein pulverförmiger Schwefel an den Wänden mehr in die Höhe zieht, spült den Glasinhalt in eine flache Porzellanschale, stumpft, nachdem sich der grösste Theil des Broms in der Kälte verflüchtigt hat, die Lösung in einem Becherglase mit Ammoniak ab, ohne dass ein bleibender Niederschlag entsteht, giesst sie in heisses überschüssiges Ammoniak in einer Platinschale, digerirt 10—15 Min. über einer kleinen Flamme, filtrirt, säuert mit Salzsäure an und fällt die heisse Lösung mit Chlorbarium, nachdem dieselbe soweit verdünnt ist, dass auf 1 g zu erwartenden schwefelsauren Baryums etwa 1 l Flüssigkeit kommt.

Drown's Verfahren.

Rodewig's Verfahren.

Verfahren.

c) Durch Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Oxydation desselben (S. 525).[2]) Nach Peter und Gmelin leitet man das durch Zersetzung von 10 g Bohrspänen von Eisencarbureten entwickelte Gas in eine Lösung von übermangansaurem Kalium (50—60 g Salz in 1 l Wasser), zerstört die Uebermangansäure durch Erwärmen mit Salzsäure und fällt aus der heissen Lösung die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. — Craig und Eliasberg oxydiren das Schwefelwasserstoffgas durch Wasserstoffsuperoxyd. — Reichardt leitet das Gas durch Kali- und dahinter Chamäleonlösung und fügt zu ersterer Bromwasser und Salzsäure. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Brom (S. 525) umgeht man den Uebelstand bei der directen Fällung der Schwefelsäure in eisenhaltiger Lösung durch Chlorbarium, dass eisenhaltiges Sulfat sich niederschlägt.

Bestimmung als CdS.

II. Sulfidproben[3]) (S. 525). Aus Monosulfiden mittels Salzsäure entwickelter Schwefelwasserstoff wird in Metallsalzlösungen geleitet und der Schwefel als Schwefelmetall bestimmt. Dewey leitet das aus 5 g Eisen oder Stahl mit Salzsäure entwickelte Gas in eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Cadmium und wägt das bei 100° C. getrocknete Schwefelcadmium mit 22,22 Proc. Schwefel nach dem Auswaschen erst mit ammoniakalischem, dann mit reinem Wasser. — Perillon bestimmt den Schwefel aus Schwefelsilber, röstet dieses und wägt das Silber, eine sehr empfehlenswerthe Methode, oder titrirt dasselbe mit Rhodankalium, was umständlicher ist. — Pattinson ver-

Bestimmung als Ag_2S.

1) Chem.-Ztg. 1881, S. 183 (Brown); Oestr. Ztschr. 1882, Nr. 8 (Drown); Fresen. Ztschr. 1883, S. 571 (Rodewig). 2) Fresen. Ztschr. 1886, S. 592 (Peter); Oestr. Ztschr. 1885, Nr. 22 (Gmelin); Chem.-Ztg. 1882, Nr. 70 (Craig); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1886, S. 320 (Eliasberg); Stahl und Eisen 1885, Nr. 10 (Reichardt); B. u. h. Ztg. 1886, S. 471 (Sprenger). 3) B. u. h. Ztg. 1882, S. 45 (Dewey); B. u. h. Ztg. 1882, S. 448 (Pattinson); 1886, S. 20 (Perillon).

wandelt das Sulfid mittels Broms in Sulfat und fällt aus der angesäuerten Lösung mit Chlorbaryum.

B. **Maassanalytische Proben** (S. 525).[1]) Die Jodprobe[2]) (S. 432, 451, 525) ist nur anwendbar auf Schwefelmetalle, welche sich durch Salzsäure ohne Schwefelabscheidung unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzen, und wenn die Zusammensetzung des Schwefelmetalles der des letzteren entspricht. Man erhitzt 0,05—0,1 g Schwefelmetall mit Salzsäure, leitet das Schwefelwasserstoffgas in eine stark verdünnte Jodlösung ($2\,J + H_2\,S = 2\,HJ + S$) und misst den Jodüberschuss durch unterschwefligsaures Natrium ($2\,Na_2\,S_2\,O_3 + 2\,J = 2\,Na\,J + Na_2\,S_4\,O_6$). 1 Thl. Jod entspricht 0,126 Thln. Schwefel. — Weil erhitzt die Substanz mit Salzsäure und etwas Zink, leitet das entwickelte Schwefelwasserstoffgas in eine ammoniakalische Kupferlösung mit bestimmtem Gehalt, filtrirt das Schwefelkupfer ab, übersättigt das blaue Filtrat mit Salzsäure und titrirt das rückständige Kupfer mit Zinnchlorürlösung bis zum Verschwinden der gelben Färbung. Nach Friedheim giebt diese Methode keine genauen Resultate wegen Bildung von Oxysulfiden, was aber Weil bestreitet. — Föhr behandelt Eisencarburete u. s. w. mit verdünnter Schwefelsäure, leitet das entwickelte Schwefelwasserstoffgas in eine ammoniakalische Lösung von Zinkvitriol, thut dann dieselbe nebst dem gefällten Schwefelzink in ein grösseres Becherglas zu einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd ($Zn\,S + Fe_2\,(S\,O_4)_3 = Zn\,S\,O_4 + 2\,Fe\,S\,O_4 + S$) und titrirt das entstandene Eisenoxydul mit Chamäleon, wo dann für 1 Schwefel 2 Eisenoxydul zu rechnen sind; der auf Eisen gestellte Chamäleontiter ist zur Berechnung auf Schwefelwasserstoff mit 0,3036, für Schwefel mit 0,2857 zu multipliciren. Zum Gelingen der Probe ist erforderlich, dass das Titriren kalt geschieht und neben Schwefelwasserstoff eine grosse Menge Wasserstoff entwickelt wird, damit sich der Schwefelwasserstoff nicht mit anwesendem Eisenoxydsalz umsetzt ($H_2\,S + Fe_2\,(S\,O_4)_3 = 2\,Fe\,S\,O_4 + H_2\,S\,O_4 + S$) und etwa vorhandene Schwermetalle (Kupfer, Blei u. s. w.) durch denselben nicht ausgefällt werden. Das Verfahren ist genau, rasch auszuführen (in etwa 1 St.) und eignet sich für die täglichen Betriebsproben. Entwickelt die Probesubstanz (Zinn, Erze, Bleisteine u. s. w.) mit Säure nicht hinreichend Wasserstoff, so muss man die 10fache Menge Zink beim Lösen zusetzen. — Emmerton löst nach einem amerikanischen Verfahren 5 g Stahl in Salzsäure, lässt das Gas durch eine Natronlösung streichen, übersättigt dieselbe mit Salzsäure, giebt Stärkekleister hinzu und titrirt mit einer Jodlösung, von welcher 1 ccm 0,0005 g Schwefel entspricht. Dieselbe wird durch Auflösen von 5 g Jod und 7 g Jodkalium in 1 l Wasser hergestellt und deren Titer auf unterschwefligsaures Natrium gestellt, dessen Wirkungswerth durch eine unveränderliche Lösung von doppelt chromsaurem Kalium ermittelt worden. — Peters zersetzt Schwefelmetalle durch rauchende Salpetersäure bei niedriger Temperatur bis zur Oxydation des Schwefels,

Jodprobe.

Weil's Verfahren.

Föhr's Verfahren.

Emmerton's Verfahren.

Peters' Verfahren.

1) Compt. rend. 202, 1487; Chem.-Ztg. Rep. 1886, S. 159 (Weil); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1887, S. 59 (Friedheim); 1887, S. 695 (Weil). B. u. h. Ztg. 1882, S. 44 (Emmerton); 1883, S. 210 (Peters); Chem.-techn. Ztg. 1887, S. 106. 2) Rammelsberg, Quant. Analyse 1886, S. 53. Mohr-Classen, Titrirmethode 1886, S. 279.

dampft ab, fügt Salzsäure hinzu, verdünnt und titrirt die kochend heisse Lösung mit einer Maasslösung von Chlorbaryum.

Anwendbarkeit.

C. **Colorimetrische Proben.** Dieselben kommen meist nur zur Bestimmung geringer Schwefelgehalte in Eisencarbureten, Potasche u. s. w. zur Anwendung.

Modificationen.

1) Eggertz'sche Probe für geringe Schwefelgehalte (S. 448).[1] Möller hat an dieser, für Eisencarburete mit geringem Kohlenstoffgehalt bestimmten Methode bemängelt, dass eine geringe Verschiedenheit im Kohlenstoffgehalte des Eisens bedeutende Unterschiede in der Auflösung und Entwickelung von Schwefelwasserstoff hervorbringe, wodurch leicht Fehler von 0,03 Proc. bei Eisen mit weniger als 0,06 Proc. Schwefel entstehen könnten, wogegen Eggertz anführt, dass seine Probe nur zur Ermittelung geringer Schwefelgehalte in kohlenstoffarmen Carbureten bestimmt sei, und werde dieselbe seit 40 Jahren mit bestem Erfolge mit einer Genauigkeit von ungefähr $^1/_{100}$ Proc. in Schweden ausgeführt, wo das zur Prüfung kommende Eisen selten mehr als 0,05 Proc. Schwefel enthalte. — Nach englischen und französischen Erfahrungen soll sich diese Probe nach Tamm nur für Gehalte unter 0,04 Proc. Schwefel eignen. — Rinman empfiehlt, die zu untersuchende Probe durch Umschmelzen im Kohlentiegel in leichter durch Salzsäure zersetzbares graues Eisen vor Entwickelung des Schwefelwasserstoffes zu verwandeln.

Verfahren.

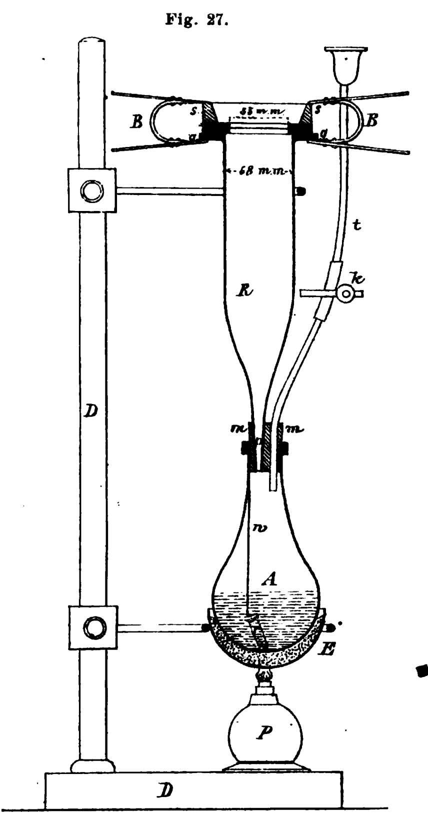
2) Wiborgh's Probe für grössere und geringere Schwefelgehalte.[2] Dieselbe beruht darauf, aus Eisencarbureten, Potasche u. s. w. mittels verdünnter Salz- oder Schwefelsäure entwickeltes Schwefelwasserstoffgas durch feuchtes weisses Zeug zu leiten, welches mit salpetersaurem Cadmium imprägnirt ist. Das Gas erzeugt gelb gefärbtes Schwefelcadmium, dessen Intensität, mit derjenigen von Musterfärbungen verglichen, den Schwefelgehalt der Substanz angiebt. Da hierbei ein feuchter Indicator zur Anwendung kommt, so kann die Substanz mit der Säure erhitzt werden, infolge dessen auch bei grösseren Kohlenstoff- und Schwefelgehalten von Eisencarbureten aller Schwefel als Schwefelwasserstoff entwickelt werden kann, während das Gas bei der Eggertz'schen Probe trocken bleiben und deshalb die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden muss.

Der Appparat hat nachstehende Einrichtung (Fig. 27). *A* Kochkolben im Sandbade *E*, an dem Gestell *D* befestigt und durch eine Gas- oder Spirituslampe *P* zu erhitzen. *m* Kautschukstöpsel zur Aufnahme eines mit ausgezogener Röhre *p* versehenen Glascylinders *R*, dessen oberes Ende mit einer glattgeschliffenen Krempe *g* versehen, ist, auf welcher ein Kautschukring, darüber der präparirte Zeuglappen, darüber wieder ein Kautschukring und zu oberst ein Holzring *s* zu liegen kommt, mittels Klemmen *B* an die Krempe *g* zu pressen. *t* Trichterrohr zum Einlassen der Säure, mit Feder-Kautschukquetschhahn *k* versehen. (Bei neueren Apparaten ist das Sandbad weggelassen,

1) Stahl und Eisen 1886, Nr. 9; B. u. h. Ztg. 1886, S. 198 (Möller); B. u. h. Ztg. 1886, S. 545 (Eggertz); 1882, S. 448 (Tamm); 1886, S. 79 (Rinman). 2) B. u. h. Ztg. 1886, S. 112; Stahl und Eisen 1886, Nr. 4 (Wiborgh); Oestr. Ztschr. 1886, Nr. 49; B. u. h. Ztg. 1887, S. 9 (v. Jüptner). — Der Wiborgh'sche Apparat ist von Numa Peterson in Stockholm, Hamngatan Nr. 32 (u. A. durch Vermittelung der Firma Dr. Rob. Muencke in Berlin, NW., Louisenstr. 58) zu beziehen (Apparat zu 15 Kronen à 1,125 ℳ und 100 mit Cadmiumlösung getränkte Lappen 5 Kronen, Scala 15 Kronen).

das Stativ aus Holz mit lackirten Kupferringen gefertigt, der Feder-Quetschhahn *k* durch einen Schraubenquetschhahn ersetzt und statt der Federklemmen sind starke messingne Federklemmen sehr zweckmässiger Construction angeordnet.) Das Manipuliren mit dem Apparat geschieht in nachstehender Weise: Füllen des Kolbens *A* etwa bis zur Hälfte mit destillirtem Wasser, Aufsetzen des Stöpsels *m* mit *R* und *t*, schwaches Kochen des Wassers zur Austreibung der Luft, Einbringen von etwa 0,4 g Probegut (Pulver, Feil- oder Bohrspäne) in dem Röhrchen *e* an einem Platindraht ins Wasser, noch etwa 10 Min. langes Kochen zum Feuchtmachen des Zeuges, langsames Zulassen von 10 bis 15 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) durch das Trichterrohr *t* bei vorsichtig geöffnetem Quetschhahn, noch erfolgter Lösung des Eisens nach 10 Min. schwaches Kochen, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben, Lösen der Klemmen und Vergleichen des auf reines Filterpapier zum Trocknen gelegten Zeuges mit der Farbenscala. Damit die Farbe auf dem Zeuge gleichmässig ausfällt, muss das ausgezogene Röhrchen *p* sich in der Mitte von *R* befinden, die Verengerung nur bis etwa 5—10 mm unter den Stopfen reichen und nicht über 9 mm Durchmesser haben. Zum Tränken der etwa 8 cm im Durchmesser haltenden leinenen Lappen legt man dieselben in die Cadmiumlösung (5 g essigsaures Cadmium in 100 ccm Wasser) und lässt sie nach völliger Durchtränkung auf einem reinen Leinentuche trocknen. Die Probe dauert 30—45 Min. v. Jüptner hat gefunden, dass sowohl ein hoher, als ein niedriger Schwefelgehalt unabhängig von einem Kohlenstoff-, Silicium-, Kupfer- und Arsengehalt sowohl für Eisencarburete, als auch für andere Substanzen, aus denen sich durch blosses Erhitzen (Mineralwässer) oder beim Behandeln mit Salzsäure (Potasche, Rohsoda, Schlacken) Schwefelwasserstoff austreiben lässt, nach dieser Methode bestimmt werden kann.

Fig. 27.



D. Untersuchung von Röstgasen[1] (S. 528). Zur Bestimmung der schwefligen Säure in Röstgasen hat Lunge einen zweckmässigen

Bestimmung von schwefliger Säure und Sauerstoff

1) Lunge, Handb. d. Sodaindustrie 1879, Bd. 1, S. 229; Dingl. Journ. 250, 530 und Winkler's Lehrb. d. techn. Gasanalyse S. 76. — Fischer's Apparat (sehr zweckmässig) in Dingl. Journ. 237, 387; 258, 26.

Apparat (von Winkler etwas abgeändert) construirt. Nach Lunge eignen sich Lackmus und Phenacetolen nicht zum Titriren von schwefliger Säure, indem sie ganz verschiedene Resultate geben, je nachdem man auf Blau oder Roth titrirt. Dagegen ist Methylorange gut brauchbar, welches auf 1 Mol. KOH ein ganzes Molekül SO_2 anzeigt, Phenolphtaleïn und Rosolsäure nur $1/2$ Mol. oder 1 Aeq. — Reich's Apparat[1]) (S. 529) zur Bestimmung der schwefligen Säure in Röstgasen ist von Winkler ausführlich beschrieben.

XVI. MANGAN.

Auswahl. A. **Braunsteinproben.**[2]) In Fabriken wendet man am häufigsten die Oxalsäureprobe von Fresenius und Will und die Levol'sche Eisenmethode an, welche letztere u. a. im ganzen englischen Handel als maassgebend anerkannt ist. Bunsen's Verfahren[3]) wird weniger benutzt, weil man nur wenig Substanz nehmen kann und leicht Fehler durch Zersetzung der Jodwasserstoffsäure in der Vorlage eintreten können. Man kann nach Winkler auch das Chlor in eine alkalische Lösung von arseniger Säure leiten und mit Jodlösung zurücktitriren.

Fehlerquellen. 1) Oxalsäuremethode von Fresenius und Will (S. 537). Der dieser Probe gemachte Einwurf, dass im Braunstein enthaltenes Eisenoxyduloxyd in Sesquioxyd übergehe und alsdann ungenaue Resultate gebe, ist von Lunge in dessen Sodaindustrie Bd. 2, S. 731 als unbegründet zurückgewiesen. Dagegen können folgende Umstände zu ungenauen Resultaten führen: ein Kohlensäuregehalt des Braunsteines und die zuweilen stattfindende schwierige, oft erst nach längerer Zeit vollendete völlige Anfschliessung, wo dann infolge der längeren und stärkeren Erwärmung Wasserdampf unabsorbirt bleiben kann. Auch kann die mehrfache Wägung von grösseren Glasapparaten zu Ungenauigkeiten führen. Sicherere Resultate werden erhalten, wenn man die Kohlensäure in gewogenen Natronkalkröhren auffängt. Die Probe lässt Abweichungen von 0,2 Proc. zu.

Vorzüge. 2) Levol's Eisenprobe[4]) (S. 546). Diese Probe lässt sich nach Lunge in $1/3$ bis $1/4$ der Zeit ausführen, wie die Oxalsäureprobe, und ist unabhängig von den Fehlern der letzteren, welche, wie bemerkt, herbeigeführt werden können durch eine schwierige Aufschliessung des Braunsteines, einen Gehalt desselben an Kohlensäure und das Wägen von grösseren Glasapparaten. Weder die Anwesenheit von viel Manganoxydulsulfat[5]), noch ein Gehalt an Chlorcalcium[6]) ist beim Titriren störend; nimmt man statt des zur Herstellung der Eisenlösung verwendeten Eisendrahtes eine sehr stark saure Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, so fällt der Einfluss fort, welchen der variable Eisengehalt des Drahtes haben

1) Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse S. 72. 2) Dingl. Journ. 243 493 (Lunge). Rammelsberg, Quant. Analyse 1886, S. 175. Mohr-Classen, Titrirmethode 1886, S. 689. 3) Winkler's Apparat in dess. Maassanalyse S. 22, 60, 163. 4) Lunge, Sodaindustrie 2, 735. Dingl. Journ. 243, 493 (Lunge). Winkler, Maassanalyse S. 52. 5) Dingl. Journ. 242, 391 (Zimmermann). 6) Dingl. Journ. 235, 300.

Charpentier's Modification.

kann. — Diese Probe ist von Charpentier[1]) dahin abgeändert, dass das beim Erhitzen des Braunsteines mit Salzsäure entwickelte Chlor in eine Lösung von Eisenchlorür oder Eisenvitriol geleitet ($6 Fe SO_4 + 3 Cl_2 = Fe_2 Cl_6 + 2 Fe_2 (SO_4)_3$), Rhodankalium hinzugesetzt ($Fe_2 (SO_4)_3 + 6 KCNS = 3 K_2 SO_4 + Fe_2 (CNS)_6$) und mit Kalilauge bis zur Entfärbung titrirt wird ($Fe_2 (CNS)_6 + 6 KOH = Fe_2 (OH)_6 + 6 KCNS$). Oder Einleiten des Chlors in eine Lösung von salpetersaurem Silber, Zusatz eines Tropfen salpetersauren Eisenoxyds und Bestimmung des nicht von Chlor gefällten Silbers mit Rhodankalium bis zum Eintritt der Rothfärbung.

Verfahren.

3) Harvey's Zinnchlorürprobe.[2]) Uebergiessen von 1 g feingepulvertem Braunstein mit 10 ccm Zinnchlorürlösung (180 g Salz in 1 l) und 15 ccm Salzsäure, Erhitzen ($Mn O_2 + Sn Cl_2 + 4 H Cl = Sn Cl_4 + Mn Cl_2 + 2 H_2 O$), Zusatz von überschüssiger Eisenchloridlösung ($Sn Cl_2 + Fe_2 Cl_6 = Sn Cl_4 + 2 Fe Cl_2$) und Bestimmung des Eisenchlorürs, welches dem nicht von $Mn O_2$ in Chlorid übergeführten Zinnchlorür entspricht, mittels doppeltchromsauren Kaliums.

Wesen der Probe

4) Wagner's Probe.[3]) Dieselbe beruht darauf, dass Braunstein beim Glühen mit Chromoxyd und kohlensaurem Natrium chromsaures Natrium bildet, aus welchem nach Rose's Verfahren die Bestimmung der Chromsäure als Chromoxyd mittels chromsauren Quecksilberoxyds geschehen kann.

Einheitliche Untersuchungsmethoden.

B. **Manganbestimmung in eisenhaltigen Substanzen** (S. 547). Bei der grossen Anzahl empfohlener Methoden zur Bestimmung des Mangans auf gewichts- und maassanalytischem Wege[4]) ist der Wunsch nach einer einheitlichen Untersuchungsmethode[5]) hervorgetreten, welche gleichmässige und zuverlässige Resultate giebt und als höchste Differenz 0,5 Proc. zulässt, und ist deshalb wiederholt eine Prüfung der hauptsächlich bekannt gewordenen Proben vorgenommen (Hampe, Reichardt, Reinhardt, Schöffel und Donath u. s. w.)[6]), von welchen namentlich die Hampe'sche Chloratmethode und das Volhard'sche Verfahren mehrseitig als einfach und zuverlässig anerkannt sind. Da der von dem Verfasser herausgegebene „Grundriss der Eisenprobirkunst, Leipzig 1875" demnächst vielleicht eine Ergänzung, dann auch der Manganproben, erfahren wird, so sollen im Folgenden nur einige wenige erprobte Methoden der Manganbestimmung aufgeführt werden.

Sprenger's Verfahren.

1) Gewichtsanalytische Methoden (S. 547).[7]) Man löst nach Sprenger 5 g Eisen in Salzsäure, dampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand 15 Minuten auf etwa 120° C., erwärmt einige Zeit mit Salzsäure, verdünnt, filtrirt Kieselsäure und Graphit ab, äschert nach dem Auswaschen und Trocknen das Filter im Platintiegel ein, schmilzt den Rückstand mit dem vierfachen kohlensauren Kalium-Natrium, wobei der

1) Chem. News 1885, S. 316; Dingl. Journ. 259, 2. 2) Dingl. Journ. 248, 303. 3) Fresen. Ztschr. 1881, S. 493. 4) Dingl. Journ. 257, 199. 5) Stahl und Eisen 1883, Nr. 8; B. u. h. Ztg. 1883, S. 493. 6) Chem.-Ztg. 1883, Nr. 69; B. u. h. Ztg. 1883, S. 536 (Hampe); Stahl und Eisen 1886, Nr. 3 (Reinhardt); Stahl und Eisen 1885, Nr. 12; Chem.-Ztg. 1886, Nr. 22—24 (Reichardt). Fresen. Ztschr. 1885, S. 421—438; Stahl und Eisen 1886, Nr. 2 (Müller). 7) B. u. h. Ztg. 1886, S. 462 (Sprenger); 1883, S. 255 (Troilius); Chem.-Ztg. 1885, Nr. 39 (v. Jüptner). Repert. d. analyt. Chem. 1887, S. 54; Stahl und Eisen 1887, S. 287; Chem.-Ztg. Repert. 1887, Nr. 7 (Meineke). Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1528 (Jawein und Beilstein). Elektrolyse: B. u. h. Ztg. 1882, S. 55 (Riche); S. 87 (Classen); Dingl. Journ. 239, 380.

Graphit verbrennt, feuchtet die Schmelze an, säuert nach dem Zerfallen mit Salzsäure an, dampft zur Trockne, filtrirt nach Zusatz von etwas Salzsäure und Wasser die Kieselsäure ab und erhält nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen das Gewicht des Siliciums[1]), wenn man das Gewicht der ersteren mit 0,46667 multiplicirt. Zur Abscheidung etwa vorhandenen Kupfers, Arsens und Antimons fällt man dieselben aus dem sauren Filtrat durch Schwefelwasserstoff, filtrirt, entfernt den Ueberschuss an letzterem durch Kochen, oxydirt das Eisenchlorür mit Salpetersäure oder chlorsaurem Kalium, neutralisirt nach dem Erkalten sorgfältig, fügt essigsaures Natrium hinzu, verdünnt stark, kocht, filtrirt den Eisenniederschlag noch heiss ab, wäscht mit heissem Wasser aus, löst und fällt den Niederschlag noch mehrmals, vereinigt die dabei erfolgenden Filtrate, macht mit Kali- oder Natronlauge alkalisch, übersättigt mit Chlor- oder Bromwasser, filtrirt gefälltes Manganoxyd, Nickel- und Kobaltsuperoxyd ab, indem man bei etwa statthabender Rothfärbung der Flüssigkeit durch übermangansaures Salz etwas Alkohol hinzufügt, löst den Niederschlag in Salzsäure, setzt essigsaures Ammoniak oder nach Neutralisation mit Ammoniak Essigsäure hinzu, füllt auf 250 ccm auf, sättigt die Flüssigkeit in einer mit gut aufgeschliffenem Stöpsel versehenen, zuzubindenden 500 ccm-Flasche mit Schwefelwasserstoff, erhitzt etwa 1 St. auf 80—90° C. im Wasserbade, filtrirt das gefällte Schwefelnickel und -Kobalt von der Manganlösung ab und fällt aus derselben nach dem Neutralisiren das Mangan als Schwefelmangan (S. 548). Obige Schwefelungen werden entweder bei geringer Menge durch Rösten in Oxyde übergeführt oder bei mehr davon in Salpetersäure gelöst und als Superoxyde gefällt oder aus stark ammoniakalischer Lösung Kobalt und Nickel auf elektrolytischem Wege abgeschieden. Zur Umgehung einer Abscheidung des Eisens löst Troilius 0,3—5,0 g Substanz in Salzsäure, verdampft bis zur gelinden Trockene, setzt starke Salpetersäure von 1,36—1,40 spec. Gew. hinzu, kocht bis zur Lösung des Salzes und bis nur zum geringen Ueberschuss an Säure, fügt zur Ausfällung von Mangansuperoxydhydrat nach und nach Krystalle von chlorsaurem Kalium hinzu, kocht etwas, filtrirt unter Benutzung der Bunsen'schen Saugpumpe in einem Glasfiltrirrohr auf Asbest, wäscht mit obiger starker Salpetersäure, dann mit Wasser aus, löst von dem in ein Becherglas gebrachten Asbest das Mangansuperoxydhydrat in starker Salzsäure, filtrirt, entfernt das Chlor durch Kochen, macht mit Ammoniak stark alkalisch, fügt 1—4 ccm Brom je nach der Menge vorhandenen Mangans zu, vereinigt den Niederschlag unter Umrühren zu Klumpen, bringt langsam ins Kochen, unterhält dasselbe eine Stunde, lässt absetzen, filtrirt und wägt das geglühte Manganoxyd, Mn_3O_4. Sollte in der manganhaltigen Lösung etwas weniges Eisen vorhanden sein, so kann dasselbe nach Neutralisation mit Ammoniak, Zusatz von essigsaurem Ammonium und Kochen unlöslich abgeschieden werden. — v. Jüptner's Verfahren beruht auf der Ueberführung des essigsauren Manganoxyduls durch Glühen in Oxyduloxyd. — Meineke's Methode

Troilius' Modification.

Sonstige Methoden.

1) Sonstige Siliciumbestimmungsmethoden: Fresen. Ztschr. 1879, S. 122 (Blair); Oestr. Ztschr. 1882, Nr. 44; B. u. h. Ztg. 1882, S. 552 (v. Jüptner); 1886, S. 20 (Perillon); Chem.-Ztg. 1885, Nr. 77; B. u. h. Ztg. 1885, S. 517 (Blum); Stahl und Eisen 1886, Nr. 8 (Strick); B. u. h. Ztg. 1884, S. 442 (Turner).

basirt auf der bereits von Volhard festgestellten Thatsache, dass aus einer schwefelsauren oder salpetersauren Manganlösung durch überschüssiges Quecksilberoxyd und Chlor oder Brom alles Mangan als Superoxyd gefällt wird, welches sich durch Glühen in $Mn_3 O_4$ überführen lässt. — Bei der Elektrolyse scheidet sich Mangan als Superoxyd am positiven Pol ab.

Classification.

2) Maassanalytische Proben[1]) (S. 550). Dieselben bezwecken entweder a) eine Ueberführung des Mangans in Uebermangansäure[2]), oder b) in Oxyd $Mn_2 O_3$ und Titration des Ueberschusses des Lösungsmittels[3]), oder c) in Superoxyd mittels titrirter Permanganatlösung[4]), oder d) in Superoxyd und Titriren desselben[5]), oder e) in saures phosphorsaures Manganoxyd und Titriren desselben mit schwefelsaurer Eisenoxydul-Ammonlösung[6]), oder f) in $Ag_4 O . Mn_2 O_3$ und Titriren des Silbers[7]).

Werth der Proben.

Lax hat neuerdings die zu den Gruppen a) bis d) gehörigen Proben geprüft und ist dabei zu nachstehenden Resultaten gelangt:

ad a) Die Ueberführung in Uebermangansäure ist keine genaue und alle colorimetrischen Methoden hängen derartig von der mehr oder weniger grossen Empfindlichkeit des Auges ab, dass sie auf eine allgemeine Gültigkeit keinen Anspruch machen können.

ad b) Die Nitrate von Mangan und Eisen sollen durch Glühen in $Mn_2 O_3$ übergeführt werden, und es wird dann entweder nach Parry dasselbe in oxalsaurem Natrium und Salzsäure gelöst und aus der entweichenden Kohlensäure der Mangangehalt bestimmt oder nach Galbraith das $Mn_2 O_3$ durch Lösen in Ferroammoniumsulfat reducirt und der Ueberschuss an letzterem mit Kaliumpermanganat zurücktitrirt. Die Ueberführung des $Mn_2 O_3$ ist aber unsicher und sind die darauf gegründeten Methoden zu verwerfen.

ad c) Mangan wird in neutralen oder schwachsauren Lösungen durch Kaliumpermanganat in $Mn O_2$ übergeführt ($3 Mn O + Mn_2 O_7 = 5 Mn O_2$), welche Reaction aber nach Volhard nur eintritt und ein von $Mn O$ freies $Mn_2 O_3$ erfolgt, wenn Salze stark basischer Metalloxyde, z. B. von Zn, Ca, Ba u. s. w. vorhanden sind. Diese Methode ist von Meineke, Särnström, Schöffel und Donath modificirt und Lax bei Prüfung der beiden letzteren zu dem Resultate gelangt, dass Schöffel-Donath's Verfahren nur anwendbar ist, wenn die Permanganatlösung auf Mangan gestellt wird und einzelne Versichtsmaassregeln beobachtet werden, die Meineke'sche Methode aber von den von ihm untersuchten die einzige ist, welche auf einer richtigen Grundlage beruht und bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln genaue Resultate giebt.

ad d) Kessler verwandelt das Mn in einer Chlorürlösung mit einem Gemisch von essigsaurem Natrium, Bromwasser und Zinkchlorid in $Mn O_2$, löst dasselbe in Antimonchlorür und Salzsäure und titrirt den Ueberschuss des Chorürs mit Permanganatlösung; Pattinson versetzt die Chlorürlösung mit Chlorkalk, löst das $Mn O_2$ in schwefelsaurem Eisenoxydul und titrirt den Ueberschuss

1) Chem.-Ztg. 1883, Nr. 69; B. u. h. Ztg. 1883, S. 536 (Hampe). E. Lax, Beiträge zur Maassanalyse des Mangans. Inaugural-Dissertation, Berlin 1887. (B. u. h. Ztg. 1887, S. 244.) 2) Liebig's Annal. 198, 362 (Volhard); B. u. h. Ztg. 1886, S. 7 (Perillon); Dingl. Journ. 221, 486 (Boussingault und Peters). 3) Dingl. Journ. 221, 448 (Parry-Galbraith); Rep. analyt. Chem. 3, 337; Chem.-Ztg. 1885, S. 83, 1787; Stahl und Eisen 1886, Nr. 3 u. 6 (Meineke); Nr. 9 (Müller); Stahl u. Eisen 1884, S. 702 (Wolff). 4) Bull. Soc. Chim. (2) 1, 88 (Guyard); Fresen. Ztschr. 3, 174 (Habich); Journ. f. pr. Chem. (2) 18, 96 (Morawski und Stingl); Annal. d. Chem. 198, 318; Dingl. Journ. 235, 387; B. u. h. Ztg. 1880, S. 150 (Volhard); 1884, S. 453; Chem.-Ztg. 1884, Nr. 51, 52, 54 (Pattinson-Ledebur); Dingl. Journ. 235, 387 (Haswell); Oestr. Ztschr. 1880, Nr. 13 (v. Jüptner); B. u. h. Ztg. 1881, S. 425 (Särnström); Oestr. Ztschr. 1883, Nr. 17; B. u. h. Ztg. 1883, S. 23; Dingl. Journ. 264, 34 (Schöffel u. Donath); 1886, S. 32 (Perillon). 5) Fresen. Ztschr. 11, 249; 18, 1 (Kessler); 19, 346 (Pattinson); Chem.-Ztg. 1883, Nr. 69; 1885, Nr. 61; B. u. h. Ztg. 1883, S. 537; 1885, S. 328 (Hampe); B. u. h. Ztg. 1882, S. 45 (Williams); 1884, S. 284 (Troilius); S. 302 (Williams-Macintosh); Stahl und Eisen 1886, S. 133 (Belani-Reinhardt); B. u. h. Ztg. 1883, S. 442 (Stone); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 2052 (Hannay). 6) Chem.-Ztg. 1883, Nr. 69; B. u. h. Ztg. 1883, S. 537 (Hampe). 7) Dingl. Journ. 233, 86 (Rössler).

an letzterem. Williams und Raymond haben auf die Entdeckung der Fällbarkeit des Mangans als $Mn\,O_2$ aus einer heissen, freie Salpetersäure enthaltenden Nitratlösung durch chlorsaures Kalium durch Hannay die Methode begründet, das $Mn\,O_2$ in Oxalsäure zu lösen und den Ueberschuss durch Permanganat zu titriren, während Raymond statt Oxalsäure eine saure Ferrosulfatlösung verwendet und Hampe ähnlich verfährt. Lax hat nun bei Untersuchung der Methoden von Kessler, Pattinson und Hampe gefunden, dass bei ersterer das Mn nicht als $Mn\,O_2$, sondern als $9\,Mn\,O_2$, $Mn\,O$ gefällt wird, die Reaction zwischen Kaliumpermanganat und Antimonchlorür nicht genau nach der Formel $2\,K\,Mn\,O_4 + 5\,Sb\,Cl_3 + 16\,H\,Cl = 2\,Mn\,Cl_2 + 5\,Sb\,Cl_5 + 2\,K\,Cl + 8\,aq$ verläuft und, da die Methode eine Trennung des Eisens vom Mangan erfordert und die Manganfällung zu lange Zeit in Anspruch nimmt, die Probe in der Technik nicht praktisch verwerthbar ist. Auch bei der Pattinson'schen Methode fällt eine constante Verbindung von $9\,Mn\,O_2$, $Mn\,O$ und lässt sie sich, im übrigen bequem, wohl verwerthen, aber nur dann, wenn wie bei der Kessler'schen Methode man eine Manganchlorürlösung, deren Gehalt gewichtsanalytisch bestimmt ist, zur Titerstellung benutzt. Hampe's Methode kommt, entgegen andererseits damit gemachten Erfahrungen bei Lax schlecht weg, die Fällung von $Mn\,O_2$ soll veränderliche Mengen von $Mn\,O$ enthalten und infolge stürmischer Reaction ein Umherschleudern der Flüssigkeit und leicht ein Zerspringen der Gefässe stattfinden. Die Hampe'sche Probe wird aber in vielen Hüttenlaboratorien, auch in den chemischen Laboratorien der Berliner Bergakademie, mit bestem Erfolge ausgeführt,[1]) desgleichen die Volhard'sche und Särnström'sche.

Beispiele. Als Beispiele sollen nachstehende Proben aufgeführt werden:

Verfahren. a) Modificirte Volhard'sche Chamäleon-Methode. Schöffel und Donath[2]) erhitzen 1—2 g Ferromangan, Spiegeleisen, Roheisen u. s. w. mit Salzsäure, filtriren nach dem Erkalten und Verdünnen durch Papier, kochen das Filtrat unter reichlichem Zusatz von chlorsaurem Kalium bis zum Verschwinden des Chlorgeruches behufs Oxydation des Eisens und Zerstörung organischer Substanz, verdünnen auf 200—300 ccm, pipettiren einen bestimmten Theil ab, neutralisiren in einem Becherglase mit kohlensaurem Natrium bis zum Eintritt der Farbenwandlung und versetzen mit einem Ueberschuss von aufgeschlämmten Zinkoxyd (welches nach dem Ausglühen noch mit einem Ueberschuss von Chamäleonlösung $^1/_2$ St. gekocht und sodann durch Decantation mit Wasser gewaschen worden). Der Inhalt des Becherglases wird alsdann in eine nahezu kochend heisse Chamäleonlösung gethan, welche dadurch entstanden ist, dass man in einem Kolben 200—300 ccm destillirtes Wasser mit etwa 30 ccm gesättigter Zinkvitriollösung zum Kochen gebracht und hierzu eine bestimmte Menge Chamäleonlösung zugefügt hat. Man versetzt den Kolbeninhalt wieder ins Kochen, wobei sich $Mn\,O_2$ ausscheidet ($3\,Mn\,O + Mn_2\,O_7 = 5\,Mn\,O_2$), und titrirt mittels einer Lösung von arseniger Säure den Ueberschuss des Chamäleons wieder zurück ($2\,Mn_2\,O_7 + 3\,As_2\,O_3 = 3\,As_2\,O_5 + 4\,Mn\,O_2$). Zieht man nun die der verbrauchten Menge arseniger Säure äquivalente Menge Chamäleon von dem Anfangs zugefügten Volumen Chamäleonlösung ab, so ergiebt der Rest, multiplicirt mit dem Titer, die Milligramme Mangan in dem angewendeten Theile der Lösung, wobei der empirisch unter gleichen Umständen festgestellte Titer der Chamäleonlösung in Rechnung zu bringen ist. Man nimmt die Stärke der

---

1) B. u. h. Ztg. 1887, S. 244 (Bärwald). 2) Winkler's Maassanalyse S. 75 (Volhard's Verfahren). Monatshefte f. Chem. 1886, S. 639; Dingl. Journ. 264, 34 (Schöffel-Donath).

letzteren zweckmässig so, dass 1 ccm = 0,0050 g Eisen = 0,001473 g Mangan, und 1 ccm Arsenigsäurelösung 0,53—0,63 ccm Chamäleonlösung von obiger Stärke entspricht, dadurch hergestellt, dass man 1,5—1,8 g umsublimirte arsenige Säure in einem l Wasser löst. Die Titerstellung der arsenigen Säure gegen Chamäleon erfolgt in der Weise, dass man in einem geräumigen Kolben etwa 300 ccm destillirtes Wasser nebst 30 ccm gesättigter Zinkvitriollösung zum Kochen bringt, sodann ein gemessenes Volum Chamäleonlösung zusetzt und in die nahezu kochend heisse Flüssigkeit die Lösung der arsenigen Säure bis zur vollständigen Entfärbung der sich rasch klärenden Flüssigkeit eintröpfeln lässt. Da die Zinksulfatlösung neben Eisen etwas Mangan enthalten kann, so muss dieselbe, wie bemerkt, nach Zusatz einer kleinen Menge Zinkoxyd mit Chamäleon in der Kochhitze bis zur bleibenden Färbung zersetzt werden.

Von Manganerzen nimmt man 0,5 g zur Probe und sollten sich dieselben durch Säure nicht vollständig zersetzen, so schliesst man durch Glühen mit kohlensaurem Kaliumnatrium auf.

Das Verfahren eignet sich besonders zur Bestimmung geringer Mangangehalte.

b) Meineke's Probe.[1]) Dieselbe, ebenfalls eine Modification der Volhard'schen, besteht darin, dass man die Substanz in einem Gemisch von 3 Vol. Schwefelsäure von 1,13 spec. Gew. und 1 Vol. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. löst, behufs Oxydation des Eisens 0,5 ccm einer 100 g $Cr\,O_3$ in 100 ccm enthaltenden Lösung zur heissen Flüssigkeit setzt, in einen 500 ccm-Messkolben überspült, nach dem Aufkochen Schwefel- und Chromsäure durch 20—25 ccm kalt gesättigter Chlorbariumlösung fällt, die Flüssigkeit mit ausgeglühtem Zinkoxyd bis zur Abscheidung von flockigem Eisenoxydhydrat neutralisirt, wobei auch das in Lösung gegangene Chromoxyd mit fällt, bis zur Marke auffüllt, 250 ccm abfiltrirt und in einen 550 ccm-Messkolben langsam einträgt, welcher eine dem Mangangehalte entsprechende Menge einer Permanganatlösung enthält, die mit 20 ccm einer 250 g Zink im l enthaltenden Chlorzinklösung versetzt ist. Nach Auffüllung bis zur Marke filtrirt man 250 ccm des überschüssigen Permanganates durch ein lose in den Trichter gelegtes Faltenfilter, reducirt mit Antimonchlorür und titrirt den Ueberschuss an letzterem mit Permanganat zurück. Da auf das Volumen der entstehenden Niederschläge Rücksicht genommen werden muss bei der Berechnung, so ist das Resultat mit 0,9947 oder 0,9954 zu multipliciren, je nachdem man 1 oder 0,5 g Substanz angewandt hat. Als Vorsichtsmaassregeln empfehlen sich: die Anwendung eines nur lose in den Trichter eingesetzten Faltenfilters, damit sich das Papier in der Spitze durch die Permanganatlösung nicht oxydirt, ferner dass von Anfang an hinreichende Chlorbariumlösung zur Fällung der Chrom- und Schwefelsäure verwendet wird, weil sonst der Niederschlag leicht durchs Filter läuft. Trotz der mehrfachen Manipulationen (Neutralisation, zweimaliges Filtriren und fünfmaliges Ablesen der Bürettenstände) nimmt die Probe bei Untersuchung von Ferromangan oder Spiegeleisen kaum $^3/_4$ St. in Anspruch. Nach Lax beeinflusst ein Kupfergehalt die Resultate nicht, wohl aber ein Kobaltgehalt.

Verfahren.

---

1) Repert. f. anal. Chem. 1886, Nr. 19.

Modification.

Nach seinem neuesten Verfahren[1]) fällt Meineke das Mangan als Superoxyd aus schwefel- oder salpetersaurer Lösung durch Quecksilberoxyd und Chlor oder Brom. Die auf obige Weise erhaltene schwefelsaure Lösung wird mit Zinkoxyd gefällt, auf ein bestimmtes Volum gebracht, filtrirt, 250—400 ccm mit in Wasser zerriebenem Quecksilberoxyd versetzt, zum Kochen erhitzt, Bromwasser zugegeben, von dem gefällten $Mn\,O_2$ die klare Flüssigkeit, nachdem eine etwaige Permanganatfärbung durch einige Tropfen Alkohol weggenommen, durch ein Filter decantirt, der Niederschlag mit heissem Wasser übergossen, mit verdünnter reiner Salpetersäure angesäuert, filtrirt, der ausgewaschene Niederschlag mit einer schwefelsauren Lösung reinster Oxalsäure zersetzt und der Ueberschuss von letzterer mit Chamäleon zurückgemessen. Um etwa vorhandenes unlösliches oxalsaures Quecksilberoxyd auszuscheiden, setzt man auf 1 g $C_2H_2O_4, 2H_2O$ etwa 2 ccm Salzsäure zu, wo dann beim Titriren mit Chamäleon bei 40—50° C. Manganvitriollösung zugesetzt werden muss. Dieses Verfahren dürfte hinsichtlich Zeitaufwandes vor der älteren Meineke'schen und der Schöffel-Donath'schen Probe keine Vortheile gewähren.

Verfahren.

c) Hampe's Chloratprobe.[2]) Man löst 1 g Ferromangan oder Spiegeleisen, von manganärmeren Producten (Flusseisen, Stahl u. s. w.) 5—10 g und mehr in resp. 20, 50 und 100 ccm Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. in einem Kölbchen von 300—500 ccm Inhalt mit 14 cm langem Halse (bei Graphit zurücklassenden Carbureten nimmt man die 20fache Menge Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., verdünnt nach dem Lösen, filtrirt und dampft bis zum Entweichen dicker weisser Dämpfe ein, wodurch sich eine genügende Concentration der rückständigen Salpetersäure kennzeichnet), fügt chlorsaures Kalium (die 10—20fache Menge vom Mangan) in kleinen Portionen und in Pausen hinzu, bis intensiv grüne Dämpfe nicht mehr entweichen, kocht 15 Min.; so dass die ganze Fällung von $Mn\,O_2$ ($KClO_3 + NHO_3 = KNO_3 + HClO_3$ und $2HClO_3 + Mn(NO_3)_2 = 2HNO_3 + MnO_2 + 2ClO_2$) etwa 15 Min. dauert, lässt das Kölbchen abkühlen, verdünnt mit kaltem Wasser, filtrirt durch ein doppeltes Filter, wäscht Filterinhalt und Kölbchen sehr gut aus, stellt den Trichter auf das zugehörige Kölbchen, durchsticht das Filter, spritzt den Niederschlag möglichst ab, lässt auf die Ränder des Filters aus einer Bürette einige ccm von einer sauren schwefelsauren Ammon-Eisenoxydullösung (Ferroammonsulfat) fliessen, bis alle Reste von $Mn\,O_2$ weggelöst sind, setzt mehr gemessene Eisensalzlösung hinzu ($MnO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2.3SO_4 + 2H_2O$), verschliesst das Kölbchen mit einem Ventil, stellt bis zur völligen Lösung des $Mn\,O_2$ warm und titrirt mit Chamäleon das restirende Eisenoxydul zurück. (Man kann auch das $Mn\,O_2$ mit haltbarer Oxalsäurelösung behandeln und mit Chamäleon zurücktitriren.) Für manganreiche Proben und mindestens 1 g Einwage stellt man die Eisenlösung durch Auflösen von 71,4085 g Eisenammonsulfat zu 1 l her, nachdem vorher 50 ccm Schwefelsäure zugesetzt worden, wo dann 1 ccm 0,005 g Mangan entspricht und eine gleichwerthige

1) Repert. f. analyt. Chem. 1887, S. 54; Stahl und Eisen 1884, S. 287. 2) Chem.-Ztg. 1883, Nr. 69; 1885, Nr. 61; 1887, Nr. 10; B. u. h. Ztg. 1883, S. 537; 1885, S. 328.

Chamäleonlösung 5,75475 g reine Krystalle von $KMnO_4$ erfordert. Das zum Zurücktitriren der Eisenlösung dienende Chamäleon wird mittels krystallisirter Oxalsäure titrirt, deren Gehalt an chemisch reiner Substanz ein für alle Mal mittels sublimirter wasserfreier Oxalsäure festgestellt ist. 100 ccm Chamäleonlösung von der angegebenen Stärke oxydiren 0,81916 g Oxalsäure, $H_2C_2O_4$, = 1,14689 g $H_2C_2O_4 + 2H_2O$. Für manganarmes Probirgut sind Lösungen von $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ obiger Stärke zweckmässiger. Es lassen sich in 3 Stunden 1—2 Proben bequem ausführen.

Wesentliche Bedingungen zum Gelingen der Probe sind die Anwendung starker Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. mit dem constanten Siedepunkt von 123° C. und Zusatz des chlorsauren Kaliums in Pausen. Schwefelsäure in grösseren Mengen wirkt durch Bildung von schwefelsaurem Manganoxyd störend und muss durch salpetersaures Baryum entfernt werden; dagegen sind Schwefelgehalte, wie sie im Eisen vorkommen, ohne Einfluss. Phosphorsäure schadet nur beim Vorkommen in grossen Mengen und in starker Concentration, und Salzsäure muss vor Zusatz von chlorsaurem Kalium durch Kochen mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure entfernt werden. Cu, Zn, Ni und Sn beeinträchtigen die Manganbestimmung nicht, dagegen aber Co, Pb und Bi, wenn sie in grösserer Menge als Mn vorhanden sind. Ersteres lässt die Manganmenge um etwa 5 Proc. zu hoch finden, letztere beiden um 1—5 Proc. Es genügt aber, den ersten Niederschlag nach dem Abfiltriren und Auswaschen nochmals in einem Gemische von Salpeter- und Oxalsäure zu lösen und die Fällung mit chlorsaurem Kalium zu wiederholen.

Theorie.

3) Colorimetrische Proben.[1]) Dieselben beruhen auf der Crum'schen Reaction der Ueberführung des Mangans in Uebermangansäure durch Kochen der salpetersauren Lösung mit Bleisuperoxyd. Nach Hampe lässt sich diese Umwandlung nicht sicher erreichen und auch nach Schöffel und Donath giebt die Probe nur ungefähre Resultate.

Verfahren.

a) Amerikanische Probe. Dieselbe ist zur täglichen Prüfung von Eisensorten mit nicht viel über 2 Proc. Mangan in Anwendung und wird nach Ledebur (nach Goetz in Amerika zur Bestimmung von etwa $^2/_{10}$—$^3/_{10}$ Proc. Mangan) in der Weise ausgeführt, dass man 0,2 g Eisen (je nach dem Mangangehalt mehr) in einem mit Marke versehenen Kolben von 100 ccm Inhalt mit 10—15 ccm Salpetersäure in der Wärme löst, nach dem Erkalten destillirtes Wasser bis zur Marke auffüllt, gut durchmischt, 10 ccm der klaren Lösung (mit 0,02 g Eisen) in einem Becherglase zum Sieden erhitzt, nach Wegnahme vom Feuer einen Ueberschuss von Bleisuperoxyd hinzufügt, nach gutem Durchmischen noch einige Zeit erwärmt, die abgekühlte Flüssigkeit über Asbest in eine in $^1/_{10}$ ccm eingetheilte Messröhre filtrirt und dieselbe mit in einer zweiten gleichen Messröhre enthaltenen Normallösung vergleicht, indem man dieselbe (2—4 ccm) so weit mit Wasser verdünnt, bis beide Lösungen den gleichen Farbenton zeigen, wenn man sie vor

1) Chem.-Ztg. 1883, Nr. 69 (Hampe); Oestr. Ztschr. 1883, Nr. 17 (Schöffel und Donath); B. u. h. Ztg. 1882, S. 417 (Ledebur); Stahl und Eisen 1884, S. 475 (Osmond).

ein Blatt weissen Papieres hält. Bedeutet *a* die Anzahl ccm der genommenen Normallösung, *b* die verwendete Anzahl von ccm Wasser zur Hervorbringung gleicher Farbenintensitäten, *c* das zur Vergleichung genommene Volum der Probelösung, nach dem Abfiltriren und Auswaschen, so ergiebt sich der Mangangehalt in Procenten $= \frac{a}{b} c \times 0{,}25$. Die Normallösung enthält 0,0718 g übermangansaures Kalium in $^1/_2$ l Wasser und diese Menge Salz 0,025 g Mangan; somit entspricht jeder ccm Normallösung 0,00005 g Mangan.

Verfahren. b) Osmond's Probe. Zu einer Lösung von 0,25 g Eisen in Salzsäure fügt man nach dem Eintrocknen im Wasserbade und Aufnehmen des Rückstandes in 3—4 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. auf einmal, damit sich alles Eisen löst, 300 ccm Zehntelnormallösung von metaphosphorsaurem Natrium, schüttelt die farblose Lösung mit 2—3 g Bleisuperoxyd bis zur Entwickelung schwachen Chlorgeruches um, verdünnt auf 50 ccm, filtrirt, lässt ein gelblich erscheinendes Filtrat einige Stunden stehen, wo sich dann eine röthlich veilchenblaue Farbe zeigt, wenn die Einwirkung des Superoxydes nicht zu lange gedauert hat. Man vergleicht dann die Probelösung in vorhinniger Weise mit öfters frisch zu bereitenden Musterflüssigkeiten, welche, auf 0,25 g Probesubstanz bezogen, 0,1—2 Proc. Mangan, in metaphosphorsaures Salz übergeführt, enthalten.

XVII. CHROM.

A. Gewichtsanalytische Proben.[1])

Morsey-Day's Verfahren. 1) Chromeisenerzproben (S. 553). Morsey und Day schmelzen 6—10 g Kalihydrat in einem eisernen Tiegel von etwa 100 ccm Inhalt, vertheilen auf der erkalteten Masse 0,5 g Chromeisenstein, schmelzen, rühren mit einem Eisenstab um, erhitzen noch 2—3 St. bis zur dunkeln Rothgluth, behandeln die abgekühlte Schmelze mit heissem Wasser, erhitzen die Lösung längere Zeit zur Fällung in Lösung gegangenen Eisens, scheiden Thonerde im Filtrat noch dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure durch Ammoniak ab, reduciren die Chromsäure zu Oxyd, dampfen zur Unlöslichmachung der Kieselsäure zur Trockene, nehmen mit Wasser auf, filtriren und trennen Chromoxyd und Magnesia durch kohlensaures Baryum. — Nach Venator und Etienne schliesst man 0,3—0,5 g Chromeisenstein nach Christomanus' Verfahren durch $1^1/_2$ stündiges Schmelzen mit der 8—10fachen Menge Soda vor dem Gebläse auf, dampft mit Salzsäure ein, erhitzt den Rückstand auf 120° C., nimmt mit Wasser auf, versetzt die Lösung bei einem Magnesiagehalt mit Salmiak, dann mit Ammoniak, schmilzt

Venator's Verfahren.

1) Fresen. Ztschr. 1883, S. 84 (Morsey); 1883, S. 530 (Schwarz); Chem.-Ztg. 1887, Nr. 4 (Venator); Fresen. Ztschr. 1878, S. 249 (Christomanus). — Rammelsberg, Quant. Analyse 1886, S. 184.

den dabei erfolgten Niederschlag von Thonerde, Eisenoxyd und Chromoxyd nach dem Trocknen mit der 8—10fachen Menge Soda vor dem Gebläse, kocht in einer Platinschale (nicht in Porzellan oder Glas) mit Wasser aus, fügt überschüssiges kohlensaures Ammonium zur Fällung der Thonerde hinzu, filtrirt, übersättigt mit Salzsäure, reducirt die Chromsäure durch schweflige Säure, verjagt den Ueberschuss der letzteren durch Abdampfen und fällt das Chromoxyd durch Ammoniak. Bei dieser Fällung oder solcher durch Schwefelammonium und darauf längerem Auswaschen mit heissem Wasser gehen Bestandtheile der Glasgefässe in den Niederschlag und beim Glühen des Chromoxydes wirkt besonders der Kalk aus dem Gase störend und aufschliessend, indem sich chromsaurer Kalk bildet und dadurch das Gewicht des Chromoxydes vermehrt wird.

2) Chrombestimmung in Eisencarbureten (S. 556).[1] Arnold löst in einem Becherglase 1—5 g Bohrspäne in 20 ccm starker Salzsäure, dampft zur Trockene langsam ein, thut den Rückstand in eine Porzellanschale, löst die am Glase haften gebliebenen Theilchen mit verdünnter Salzsäure weg, dampft die Lösung in einem Platintiegel zur Trockne, bringt die Hauptmasse der Chloride hinzu, schmilzt die zerriebene und mit gleichen Gewichten Soda und Salpeter gemengte Masse zusammen, laugt die Schmelze mit 80 ccm siedendem Wasser aus, zerstört das Manganat mit 3—4 Tropfen Alkohol, filtrirt die geklärte Flüssigkeit, ohne den Bodensatz wesentlich aufzurühren, durch ein doppeltes Filter in ein Becherglas, wäscht das Filter mit heissem Wasser aus, decantirt den Rückstand zweimal mit je 30 ccm heissem Wasser, bringt ihn erst beim zweiten Decantiren vorsichtig aufs Filter, ohne weiter auszuwaschen, erhitzt das Filtrat zur Austreibung der salpetrigen Säure mit Salzsäure, fällt in Siedhitze mit Ammoniak, filtrirt, wäscht aus, löst in verdünnter Salzsäure, dampft zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, nimmt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf und fällt das Chromoxyd wieder durch Ammoniak. — Nach Sprenger oxydirt man das Eisen durch Salpetersäure, dampft behufs Abscheidung von Kieselsäure zur Trockene, nimmt mit verdünnter Salpetersäure auf, filtrirt, dampft das Filtrat zur Trockene, schmilzt den Rückstand mit kohlensaurem Kaliumnatrium und Salpeter, laugt mit Wasser aus, reducirt den meist noch etwas Chrom enthaltenden Eisenoxydrückstand im Porzellantiegel durch Wasserstoff, löst das reducirte Eisen durch verdünnte Schwefelsäure weg, schmilzt den Rückstand wieder mit kohlensaurem Natrium-Kalium und Salpeter, laugt aus, neutralisirt die Flüssigkeiten mit Salpetersäure, fällt die Chromsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul, wäscht mit einer verdünnten Lösung von letzterer aus, trocknet und glüht, wobei Chromoxyd zurückbleibt. — Perillon bestimmt das Chrom als chromsaures Blei.

Arnold's Verfahren.

Sprenger's Verfahren.

Perillon's Verfahren.

B. **Maassanalytische Proben**[2] (S. 558).

1) Chromeisenerzproben. Sell schmilzt 1 g Chromeisenstein mit der 10fachen Menge eines Gemisches von 1 Aeq. doppelt

Sell's Verfahren.

1) Fresen. Ztschr. 1884, S. 98 (Arnold); B. u. h. Ztg. 1886, S. 472 (Sprenger); 1886, S. 32 (Perillon); Bull. de la soc. de l'ind. minér. 1884, Livr. 4 (Le Verrier). Oestr. Ztschr. 1884, S. 463. 2) Fresen. Ztschr. 1881, S. 113 (Sell); 1882, S. 204, 269 (Richter); 1883, S. 530 (Schwarz).

schwefelsaurem Kalium mit 2 Aeq. Fluorkalium etwa 15 Min. lang, fügt noch zweimal die dreifache Menge der Probesubstanz von ersterem hinzu, lässt nach gehöriger Aufschliessung erkalten, löst in heissem, mit Schwefelsäure angesäuerten Wasser, fügt zu der siedenden Flüssigkeit verdünnte Chamäleonlösung nach und nach bis zur Rothfärbung hinzu, wobei das Chromoxyd in Chromsäure übergeht, setzt kohlensaures Natrium bis zur schwach alkalischen Reaction und Alkohol hinzu, filtrirt die chromsaures Alkali enthaltende Lösung ab, kocht mit concentrirter Salzsäure, leitet das entwickelte Chlor in eine vorgelegte Jodkaliumlösung und misst das frei gewordene Jod mit unterschwefligsaurem Natrium. 1 ccm der Zehntelnormallösung des Natronsalzes entspricht 0,0016746 Chrom oder 0,002549 Chromoxyd. — Richter bestimmt die Chromsäure im doppelt chromsauren Alkali mit Normalalkali und Phenolphtaleïn als Indicator ($K_2 Cr_2 O_7 + 2 KOH = 2 K_2 Cr O_4 + H_2 O$), fügt zur Lösung des neutralen Chromates einen Ueberschuss von Normalsilberlösung und titrirt im Filtrat das überschüssige Silber mit Kochsalz ($K_2 Cr O_4 + 2 Ag N O_3 = 2 KN O_3 + Ag_2 Cr O_4$). — Nach Schwarz schmilzt man den Chromeisenstein mit Kalihydrat und chlorsaurem Kalium im Platintiegel, laugt aus, glüht den Rückstand schwach, zieht Eisenoxyd mit Salzsäure aus, schliesst den Rückstand nochmals durch Schmelzen mit obigen Reagentien auf, laugt aus, lässt die gesammte Chromatlösung in eine saure Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul fliessen und titrirt mit Chamäleon zurück. — Donath[1]) glüht das Erz mit 5 Thln. Baryumsuperoxyd im Porzellantiegel $\frac{1}{2}$ St. über einem Bunsenbrenner, löst in verdünnter Salzsäure zu gelbrother Chromatlösung, fällt den Baryt durch möglichst geringen Ueberschuss von Schwefelsäure, filtrirt, neutralisirt völlig mit Soda, lässt die Flüssigkeit in eine heisse mit Soda versetzte Chamäleonlösung einfliessen, wobei sämmtliche vorhandenen Metalloxyde ausfallen, Chromat aber in Lösung bleibt, zersetzt das überschüssige Chamäleon durch einige Tropfen Eisenoxydulsulfat zur heissen Lösung, filtrirt und bestimmt die Chromsäure volumetrisch durch Eisendoppelsalz.

Richter's Verfahren. Schwarz' Verfahren. Donath's Verfahren.

Petersen's Verfahren.

2) Chrombestimmung in Eisencarbureten. Nach Petersen[2]) wird die durch Digestion von 0,5 g Probesubstanz mit 35 ccm verdünnter Schwefelsäure erhaltene Lösung nach dem Verdünnen mit 100—200 ccm Wasser in Siedehitze mit Chamäleon bis zum Eintritt stärkerer Fällung von Mangansuperoxyd behandelt, filtrirt, nach dem Erkalten durch Zusatz einer gemessenen überschüssigen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon die Chromsäure reducirt und der Ueberschuss des ersteren mit Chamäleon titrirt.

---

1) Dingl. Journ. 263, 245. 2) Oestr. Ztschr. 1884, S. 465.

XVIII. URAN.

Zimmermann's Verfahren.

Maassanalytische Proben (S. 562). Nach Belohoubeck's und Follenius' Vorgang (S. 562 Anm.) reducirt Zimmermann[1]) die Uranoxydsalze aus schwefelsaurer Lösung durch Zink zu Oxydulsalzen und titrirt mit Chamäleonlösung. Bei Anwendung einer salzsauren Lösung muss, weil sonst höchst unbeständiges Subchlorür $Ur_4 Cl_3$ entsteht, der störende Einfluss der Salzsäure bei Titration mit Chamäleon durch Zusatz von schwefelsaurem Mangan aufgehoben und die Titration bei Ausschluss der atmosphärischen Luft vorgenommen werden. Es genügen selbst bei Anwesenheit von 50 ccm freier Salzsäure von 1,12 spec. Gew. 20 ccm Manganlösung (100 g des festen Salzes in $^1/_2$ l Wasser). Man erhitzt in einem Kolben bei Luftabschluss die salzsaure Lösung mit Zink bis zum Eintritt einer prachtvoll rothen Farbe, giesst erstere noch heiss in eine stark mit Schwefelsäure und mit Mangansulfat angesäuerte Chamäleonlösung, nimmt den Ueberschuss von Chamäleon mit Eisenoxydullösung, deren Titer auf letzteres bekannt ist, fort und misst schliesslich das zu viel zugesetzte Eisenoxydul mit demselben Chamäleon wieder bis zum Eintritt einer schwachen Rosafärbung zurück. Auch kann nach Zimmermann die Uranbestimmung mittels doppeltchromsauren Kaliums und Jod geschehen.

XIX. BRENNMATERIALIEN.[2])

Verschiedene Apparate.

Zugmesser (S. 563). Ein dem Aron'schen ähnlicher, aber einfacherer Zugmesser wird vielfach zur Beurtheilung der Stärke des Luftzuges über der Feuerung der Dampfkessel angewandt.[3]) Auch sind solche Apparate neuerdings von Steinmüller, Fischer, Fletcher und Lunge construirt.[4])

A. **Untersuchung fester Brennmaterialien** (S. 564).

Spec. Gew.

1) Physikalisches Verhalten (S. 567). Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes[5]) von porenhaltigen und porenfreien Koks, welches u. a. auf den pyrometrischen Wärmeeffect einen Einfluss hat, ist von Reinhardt ein Verfahren angegeben, sowie auch von Thörner ein Volumenometer hergestellt. Durch Wägen der Substanzen unter Quecksilber lässt sich das spec. Gew. bequem ermitteln. — Als rauchlos-verbrennende Kohlen[6]) empfehlen sich u. a. solche vom Piesberge bei Osnabrück, von Langenbrahm in Westfalen und von der Gottesberger Victorgrube in Schlesien.

---

1) Fresen. Ztschr. 1884, S. 63. — Galvan. Fällung in Dingl. Journ. 239, 380. — Aufarbeit von Uranrückständen in Fresen. Ztschr. 1885, S. 421; 1886, S. 38. 2) Lunge, einheitliche technische Untersuchungsmethoden, in Chem. Ind. 1881, S. 341. 3) B. u. h. Ztg. 1884, S. 57. 4) D. R. P. Nr. 16 857 (Steinmüller); Dingl. Journ. 244, 208 (Fischer); Chem.-Ztg. 1882, S. 239 (Fletcher-Lunge). Das Fischer'sche Instrument ist vom Mechaniker W. Apel in Göttingen zu 2 ℳ, das Fletcher-Lunge'sche von Mechaniker J. F. Meyer in Zürich zu 75 Frcs. zu beziehen. 5) Stahl und Eisen 1884, 521 (Reinhardt); 1884, S. 595; B. u. h. Ztg. 1885, S. 83 (Thörner). 6) B. u. h. Ztg. 1887, S. 265.

Trockenverfahren.

2) Wassergehalt. Nach Muck[1]) sind zum Trocknen von Steinkohlen verschiedene Apparate und Trockentemperaturen vorgeschlagen, so von Schondorff 90° C., von Richardson 100° C., von Hinrichs 115° C. Für wissenschaftlich genaue Versuche erwärmt man in einem mit einer Luftpumpe in Verbindung stehenden Luftbade, lässt nach dem Auspumpen der Luft durch pyrogallussaures Kalium vom Sauerstoff befreite Luft, Wasserstoff oder Kohlensäure eintreten und vollzieht die Trocknung bei 100° C. Für technische Zwecke genügt ein zweistündiges Trocknen im Luftbade bei 100° C. zwischen zwei nicht genau auf einander liegenden Uhrgläsern, welche jedoch bei der nach dem Erkalten unter dem Exsiccator vorzunehmenden Wägung genau aufeinander gepasst und durch Klammern zusammengehalten sein müssen. — Die Versendung von Koks, deren Wassergehalt bestimmt werden soll, muss in luftdicht verschliessbaren Weissblechbüchsen von nicht über 12 cm Durchmesser und 30 cm Höhe geschehen. — Zur Wasserbestimmung bei der organischen Analyse sind Metaphosphorsäure und Schwefelsäure dem Chlorcalcium vorzuziehen und ist zur Benutzung der ersteren von Schmitz[2]) ein handlicher Apparat angegeben.

Tiegelprobe.

3) Koksausbeute.[3]) Nach Galloway werden etwa 25 g Brennmaterial in einem bedeckten gewogenen Porzellantiegel, welcher in einem Thontiegel auf Holzkohlenpulver gestellt und mit staubfreien Holzkohlenstücken umgeben wird, bei bedecktem Thontiegel 1 St. guter Rothglühhitze ausgesetzt, dann der erkaltete Tiegel gewogen. Bei diesem Verfahren ist ein Luftzutritt zur Probe ausgeschlossen. — Nach Muck gestattet die Platintiegelprobe (S. 570) hinsichtlich des Zusammenhanges des Schmelzbarkeitgrades von Steinkohlen, wie derselbe in Gestalt, Farbe und sonstiger Beschaffenheit der Rückstände sich äussert, mit der chemischen Zusammensetzung, der Koksausbeute, dem Aschengehalte und der Verkokungstemperatur neue Gesichtspunkte. — Graphit wird nach Macintosh in einem Silbertiegel mit Aetzkali geschmolzen, mit Wasser ausgelaugt, mit Salzsäure digerirt, filtrirt, getrocknet, gewogen, im Sauerstoffstrom verbrannt, der Rückstand gewogen und aus der Differenz der Kohlenstoffgehalt gefunden.

Apparate.

4) Zur Bestimmung der Destillationsproducte (S. 573) ist von Schmitz[4]) ein an den Grossbetrieb sich anlehnendes Laboratoriumsverfahren nebst Untersuchungsapparat angegeben, auch ein einfaches Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffes in Steinkohlen ausgebildet.

Bestimmung.

5) Aschengehalt.[5]) Man bedient sich nach Muck am zweckmässigsten des Löwe'schen Verfahrens (S. 574), das Einsetzen eines Platintiegels in den Ausschnitt eines schräg gestellten Stückes Asbestpappe, so dass die Verbrennungsproducte nicht zur Oxydationsluft gelangen. — Die Aschenbestimmung kann mit Zuleitung von Sauer-

1) Muck, Steinkohlenchemie S. 53; Glückauf 1883, Nr. 96. 2) Fresen. Ztschr. 1884, S. 515. 3) B. u. h. Ztg. 1882, S. 352 (Galloway); 1886, S. 448 (Muck); Chem.-Ztg. 1885, S. 532 (Macintosh). 4) Stahl und Eisen 1886, Nr. 1 u. 6; Fresen. Ztschr. 1886, S. 317. 5) Chem.-Ztg. 1882, Nr. 24 (Sauerstoffzuführung); Chem.-Ztg. 1880, S. 276 (Stolba); Stahl und Eisen 1887, Nr. 4 (Platz); Chem. Industr. 1881, S. 341 (Muck). E. Wolff, Aschenanalysen in den Jahren 1870 bis 1880. Berlin 1880. — Kretschmar, Ermittelung des Kaligehaltes in Aschen in Chem.-Ztg. 1887, S. 418. Aschenanalysen v. oberschl. Kohlen in Chem. Industr. 1887, S. 54 (Jensch).

stoff geschehen. — Zur Erkennung eines Kupfergehaltes in Steinkohlen, dessen Vorkommen Platz bestätigt, wirft man nach Stolba auf dieselben nach dem Abflammen Kochsalz und rührt auf, wobei sich azurblaue Flämmchen von Chlorkupfer zeigen. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man mit Salzsäure befeuchtete Asche in den nichtleuchtenden Theil eines Gasbrenners bringt. Kupfergehalt.

6) Bestimmung des Wärmeeffectes[1]) (S. 576).

a) Absoluter Wärmeeffect. Die Calorimeter, an und für sich genaue Resultate gebend, leiden an dem Fehler, dass nur geringe Mengen Brennstoff untersucht werden können, oft nicht 1 g. Schwackhöfer's Instrument lässt 8—10 g, ein in Kick's techn. Bl. 1882, S. 228 angegebenes 10—15 g zu. Die Schweiz hat nach Thonindustr.-Ztg. 1885, Nr. 48 einen Preis für ein Calorimeter für 50—100 g und mehr ausgesetzt. — Nach Berthier's Probe[2]) (S. 579) sind in dem Laboratorium der k. k. geol. Reichsanstalt in Wien eine Anzahl Kohlen untersucht. Werden trotz der bekannten Fehler der Probe die Versuche gleichartig durchgeführt, so erhält man doch wenigstens relativ richtige Resultate, die eine Vergleichung des Brennwerthes gestatten, allerdings sich mit den durch die Elementaranalyse berechneten nicht vergleichen lassen. Man erhielt z. B. nach beiden Methoden bei der Elementaranalyse (a) und der Berthier'schen Probe (b) nachstehende Resultate in Calorien: Calorimeter. Werth der Probe.

a	b
7853	6316
6811	5706
7304	6825
6661	6011
5057	5052.

Ungeachtet der Einwendungen, welche sich gegen diese Probe machen lassen (zu grosses Reductionsvermögen des Wasserstoffes und Abgabe von Wärme abseiten des Versuchsofens) hat dieselbe auch nach Eggertz doch einen zufriedenstellenden praktischen Werth gezeigt. Nimmt man den Brennwerth reiner Kohle = 1, so ist der entsprechende Werth für bei 120° C. getrocknetes Holz etwa 0,47, für bei 110—120° C. getrocknete aschenfreie Torfsubstanz 0,47—0,57, für Steinkohlen 0,9 und darüber. Die Richtigkeit dieser Zahlen ist leicht durch die Berthier'sche Probe zu controliren. Die nach derselben gefundenen Zahlen geben auch ungefähr die Wassermengen an, welche von einer Gewichtseinheit des Brennstoffes verdampft werden; so vermag ein Brennstoff mit 0,9 und 0,5 Heizkraft resp. 9 und 5 Gewichtstheile Wasser zu verdunsten. Um die Heizkraft von Holz und Torf zu bestimmen, braucht man nach Eggertz die Berthier'sche Probe nicht anzustellen, sondern

1) Brennwerthbestimmungen von Bunte und Laurent mittels Dampfkessels und Untersuchung der Rauchgase in Dingl. Journ. 236, 396. — Versuche in Kladno in Oestr. Ztschr. 1881, Nr. 44 (Schnirch). Ueber Calorimeter: Fischer, chem. Technologie d. Brennstoffe 1880, S. 58; Dingl. Journ. 234, 384; 257, 413 (Thomson); 257, 419 (Gottlieb). Dingl. Journ. 234, 390; Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1886, Nr. 3 (Fischer); Fresen. Ztschr. 1884, S. 453 (Schwackhöfer). — Heizkraft verschiedener Brennstoffe in B. u. h. Ztg. 1883, S. 530; 1886, S. 152. Resultate der Münchener Heizversuche in Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1882, S. 115. Wilhelmshavener Versuche in Preuss. Zeitschr. 27, 185; 31, 349; 35, 169. — Bestimmung des Wärmeeffectes in B. u. h. Ztg. 1883, S. 264 (Eggertz); S. 258, 266 (Rinman). Dingl. Journ. 239, 6 (Lebaigne's Titrirprobe). 2) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. 1881, S. 483. — B. u. h. Ztg. 1885, S. 271; 1887, S. 210. Eggertz in B. u. h. Ztg. 1883, S. 265. — Bull. de la soc. de l'ind. minérale. Compt. rend. Mars 1885 (Thompson's Calorimeter).

nur die Menge der bei 120° C. austreibbaren Feuchtigkeit und bei Torf noch den Aschengehalt zu kennen (Beispiele in der Quelle). — Die Uebelstände der Berthier'schen Probe (nicht schneller Verlauf, Ungültigkeit des Welter'schen Gesetzes, leichtes Entweichen brennbarer Gase, Verdampfung vorhandenen Wassers, während sich dasselbe bei der Verbrennung im Grossen zersetzt), welche nur bei ähnlich zusammengesetzten Brennstoffen einen Vergleich zulässt, soll das Thompson'sche Calorimeter vermeiden, bei welchem das Brennmaterial in einem kleinen Apparate mit salpetersaurem und chlorsaurem Kalium verbrannt, die von den Gasen aufgenommene Wärme an Wasser übertragen und dessen Temperaturzunahme gemessen wird unter Berücksichtigung, dass 10 Proc. Wärme von dem Instrumente absorbirt werden. Mit Anthraciten wurden gleiche Resultate, aber schneller, als durch die Berthier'sche Probe erhalten. — Nach der Dulong'schen Formel[1]) (S. 577) gab nach Fischer 1 kg Steinkohle 7175, im Calorimeter 7720 Calorien, wonach es sich empfiehlt, den Brennwerth durch letzteres zu bestimmen. — Nach neueren Untersuchungen geben beim Verbrennen: C zu CO_2 = 8080, C zu CO = 2473, CO zu CO_2 = 2403, H zu H_2O = 29 635, Fe und Mn = 4225 Calorien. — Witz fand für H = 34 138 und 34 194, für Leuchtgas 5200 Cal. — Scheurer-Kestner fand die Verbrennungswärme einer Ruhrkohle im Calorimeter von Favre und Silbermann = 9111, durch Addition der Verbrennungswärmen der Elemente = 8729,6, nach Dulong's Formel = 8560,6 Calorien, was abermals bestätigt, dass die Verbrennungswärme einer Kohle grösser ist, als das nach der Dulong'schen Formel berechnete Resultat. — Troilius hat Tabellen zur Erleichterung der Wärmeberechnungen der CO_2, CO, CH_4, H und N enthaltenden Generatorgase mitgetheilt.

Thompson's Calorimeter.

Calorienbestimmung.

b) Pyrometrischer Wärmeeffect (S. 584). Derselbe lässt sich ermitteln

α) durch Berechnung. Die hierfür erforderlichen specifischen Wärmen[2]) sind folgende: O = 0,2182, N = 0,2443, H = 0,4046, CO = 0,2479, CO_2 = 0,2164, CH_4 = 0,5929, Wasserdampf = 0,4750.

Berechnung.

β) Durch Pyrometer.[3]) Diese können basirt sein:

a) auf die Ausdehnung von Substanzen. Von den auf der Ausdehnung fester[4]) Körper beruhenden Metallpyrometern, welche den Uebelstand haben, dass sie, hohen Temperaturen wiederholt ausgesetzt, eine Veränderung ihrer Structur erleiden und sich dann auf ihr ursprüngliches Volumen beim Erkalten nicht wieder zurückziehen, ist das Steinle-Hartung'sche (S. 584) noch einigermaassen zuverlässig, reicht aber nicht über dunkle Rothgluth, höchstens 600° C., hinaus und muss von Zeit zu Zeit corrigirt werden. In England wendet man die Pyrometer von Gauntlett und Wood-Bailey häufig an.

Ausdehnungs-Pyrometer.

---

1) Dingl. Journ. 258, 330 (Fischer). Formeln zur Berechnung des Heizeffectes in Oestr. Ztschr. 1887, S. 152. Gmelin, abgekürztes Verfahren zur Bestimmung des theoret. Wärmeeffectes der Kohlen in Oestr. Ztschr. 1886, Nr. 23, 40. Untersuchungen durch die Elementaranalyse und durch Calorimeter in Kick's techn. Bl. 1882, S. 228. — Neuere Calorien in Oestr. Ztschr. 1882, S. 4. Wochenschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1883, Nr. 30 (Fischer). — Dingl. Journ. 225, 616; 257, 419 (Witz). Compt. rend. 1885, S. 1288 (Scheurer-Kestner). Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1884, S. 703; B. u. h. Ztg. 1885, S. 49 (Troilius). 2) Oestr. Ztschr. 1881, S. 4. 3) Fischer, chem. Technologie der Brennmaterialien S. 4. B. u. h. Ztg. 1887, S. 150. 4) Thonind.-Ztg. 1886, Nr. 14; Wochenschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1883, Nr. 16 (Steinle-Hartung). B. u. h. Ztg. 1883, S. 298 (Gauntlett und Wood-Bailey).

Alkohol- und Quecksilberthermometer gestatten das genaue Messen niedrigerer Temperaturen, werden mit letzterem aber unsicher, sobald man sich der Temperatur von 300° C. nähert (Siedepunkt des Quecksilbers 360° C.). Von auf der Ausdehnung von Quecksilber[1]) beruhenden Pyrometern sind zu nennen: Steinle-Hartung's stählernes Quecksilberthermometer, dauerhaft und zur Messung von Temperaturen von — 25 bis 250° C. geeignet; Hobson's Pyrometer, bei welchem die heisse Gebläseluft mit einer bestimmten Menge ungewärmter gemischt und die Temperatur des Gemenges mittels eines Quecksilberthermometers gemessen wird; Main's Pyrometer, darauf basirt, dass die Temperatur sinkt, wenn sich ein Gas ausdehnt, wo man dann die erniedrigte Temperatur an einem Quecksilberthermometer abliest. Nach Heintz haben auch die indirect messenden Apparate von Santignon und Fischer ihren Zweck behufs Messung höherer Temperaturen nicht erfüllt. — Luftpyrometer[2]) sind u. a. von Andrews und Weske construirt. Derartige Apparate leiden an dem Uebelstand, dass sich die Gase nicht ohne Verlust und Volumänderungen in Stoffen einschliessen lassen; Platin ist z. B. gasdurchlässig, Porzellan erweicht bei wiederholtem Erhitzen auf Temperaturen, die unter seinem Sinterungspunkte liegen, kann jedoch zu Temperaturmessungen unter 1000° C. dienen. — Andrée's Hydropyrometer[3]) wird gelobt.

b) Auf die Schmelzbarkeit von Metallen und Legirungen.[4]) Pyrometer dieser Art geben in gewissen Grenzen verlässlichere Resultate, als die vorhergehenden. So schmilzt nach Heintz die Legirung von Lipowitz (4Sn, 8Pb, 15Bi, 3Cd) bei 60°, Sn bei 235°, Pb bei 335°, Zn bei 420°, Aluminium bei 620°, Silber bei 960°, Gold bei 1075°, Platin nach Becquerel zwischen 1460—1580°, nach Deville bei 2000°, nach Violle bei 1779°; gewöhnlich nimmt man 1750° C. an. Diese Differenzen erklären sich aus der Unvollkommenheit der Apparate zur Messung so hoher Temperaturen und der Einwirkung geringer Beimengungen, z. B. von Iridium und Silicium. Andere Angaben über Schmelzpunkte machen Violle: Ag 954, Au 1045, Cu 1054, Pd 1500, Pt 1779, Ir 1950° C.; Seger: Au 1170, Ni 1550, Pt 1725°; Cazin: Sb 450, Ag 1023, Pb 334°; Selve: Cu 1050—1200°; Rössler: Cd 315, Zn 512, Al 620, Ag 954, Au 1075°; Ehrhardt und Schertel: Ag 954, Au 1075, Ni 1392—1420, Pl 1775°; Hupertz: Bronze (95 Cu, 5 Sn) 1360°, 80 : 20 = 1020° C. — Zwischen den Schmelzpunkten des Ag und Au liegende Temperaturen bestimmt man zweckmässig mit Legirungen von Ag (960°) und Au (1075°), indem je 20 Proc. Gold den Schmelzpunkt um ca. 23° erhöhen. Von Gold aufwärts empfehlen sich Legirungen von Gold und Platin nach Ehrhardt und Schertel (S. 586) Legirungen-Pyrometer.

1) Thonindustr.-Ztg. 1887, Nr. 3 (Steinle-Hartung); B. u. h. Ztgt. 1883, S. 298 (Hobson und Main); Wiener Gastechniker 1886, Nr. 5; B. u. h. Ztg. 1887, S. 150 (Heintz). Chem.-Ztg. 1883, Nr. 98; Glaser's Ann. 1886, Nr. 219 (Saintignon); Hydro- oder Wasserpyrometer: Stahl und Eisen 1885, Nr. 3 (Andrée); B. u. h. Ztg. 1883, S. 298 (Wilson); 1887, S. 152 (Lauth). Chem.-Ztg. 1883, S. 98. 2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 2116 (Andrews); Chem.-Ztg. 1880, Nr. 24 (Weske). 3) B. u. h. Ztg. 1884, S. 506. 4) B. u. h. Ztg. 1887, S. 150 (Heintz). Schmelzpunkte von Metallen und Legirungen 1882, S. 176 (Pb, Sn); 1887, S. 152 (Lauth); 1882, S. 477; 1885, S. 180, 303; 1886, S. 119, 343 (Seger); 1886, S. 119, 553 (Rössler); 1881, S. 184; 1885, S. 181, 303; 1886, S. 214; 1887, S. 3, 11, 151, 152; Stahl und Eisen 1887, Nr. 1 (Seger's Kegelpyroskope); Töpfer- und Ziegl.-Ztg. 1887, S. 113; Glaser's Ann. 1886, Nr. 216; (Lauth); Dingl. Journ. 258, 73 (Meyer). Oestr. Ztschr. 1881, Nr. 10 (v. Jüptner); Nr. 30 (Crova)

und Rössler, indem für je 5 Proc. Platin eine Erhöhung des Schmelzpunktes um ca. 34° stattfindet. Legirungen mit mehr als 20 Proc. Platin sind nach Seger nicht mehr zu verwenden, weil solche in der Hitze eine goldreichere Legirung aussaigern lassen. Zur Messung von Temperaturen über 1200° C. bringt man die Seger'schen Kegelpyroskope in Anwendung. Nach Seger liegt die Glattbrandtemperatur von Segerporzellan bei 1500—1600° (nach anderen Angaben bei ca. 1400°), von Hartporzellan bei 1800—2000° (nach Lauth und Voigt bei 1500, nach Anderen bei 1700°). — Nach Meyer schmelzen Schmiedeisen und bestes Porzellan leichter als Platin. Nach Crova betrug die Temperatur des Roheisens im Hochofen zu Creusot an 2000° C., beim Eingiessen in die Bessemerbirne 1110—1115° C.; nach Le Chatelier schmilzt sehr reines weisses Roheisen bei 1135, graues Gusseisen bei 1240° und Nickel bei 1420°, nach v. Jüptner Bessemerstahl bei höchstens 1700°.

Elektr. Pyrometer.

c) Sonstige Pyrometer.[1]) Siemens' elektrisches Pyrometer (S. 588) ist theuer (an 670 ℳ), complicirt, schwer transportabel, bei wiederholtem Erhitzen verändert das Platin seine Molekularstructur, die Resultate stimmen dann nicht mehr mit einander überein und es bedarf einer Correctur. Spohr hat das Instrument dadurch vereinfacht, dass an Stelle des Voltameters ein Telephon zur Messung der Widerstände gesetzt ist. — Ein optisches Messen hoher Temperatur mittels eines Prismas des Spectropyrometers hat Crova zur Ermittelung der Temperatur des Roheisens im Hochofen (2000° C.) angewandt.

Optisches Pyrometer.

B. Untersuchung der Rauchgase.[2])

Schattenseiten.

1) Orsat's Verfahren[3]) (S. 596). Der Orsat'sche Apparat ist theuer, schwer transportabel, nicht leicht zu repariren und schwer dicht zu halten. Beim Stehen des gefüllten Apparates, insbesondere bei alkalischen Absorptionsmitteln werden die Hähne fest und die Flüssigkeiten in den offenen Behältern verlieren durch Absorption von Sauerstoff und Kohlensäure bald ihre Absorptionsfähigkeit. Geringe Mengen Kohlenoxydgas lassen sich in dem Apparate nicht mehr nachweisen, wohl aber durch die Palladiumprobe. Eine sehr zweckmässige Construction ist

---

1) B. u. h. Ztg. 1883, S. 285, 268; 1885, S. 181; 1887, S. 150, 152. Dingl. Journ. 257, 315 (Spohr); Oestr. Ztschr. 1881, Nr. 30 (Crova). 2) Cl. Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse 1885. Eggertz, Compendium der Gasanalyse. Stockholm 1882 (B. u. h. Ztg. 1883, S. 180). — Ztschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1885, Nr. 23; B. u. h. Ztg. 1885, S. 378 (Teichgräber). — Hempel, neue Methode der Analyse der Gase. Braunschweig 1880. — Wochenschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1883, Nr. 30; Fischer's Ztschr. f. d. chem. Ind. 1887, Nr. 1 (Fischer). — Verbesserungen gasanalytischer Methoden: Ber. d. chem. Ges. 1882, S. 2403 (Geppert) und Fresen. Ztschr. 1886, S. 479 (Petterssen). — Apparate zur volumetrischen Untersuchung der Gase nach Bunsen, Hempel, Winkler u. A. finden sich abgebildet im Preisverzeichniss von Dr. R. Muencke (Berlin NW. Louisenstr. 58). Berlin 1886. Schondorff, die Apparate des Laboratoriums der Preuss. Schlagwetter-Commission in Preuss. Ztschr. 1887, Bd. 35, Hft. 1. Grubengasbest. in Fischer's Ztschr. f. d. chem. Ind. 1887, Nr. 3 (Brunlecher u. v. Mertens). 3) B. u. h. Ztg. 1883, S. 180 (Eggertz); Chem.-Ztg. 1885, Nr. 90 (Naef); Dingl. Journ. 227, 257; 230, 480; 258, 28; Fresen. Ztschr. 1887, S. 6 (Fischer); Chem.-Ztg. 1882, S. 262; 1884, S. 344 (Lunge). Compt. rend. 83, 394; 84, 458; Dingl. Journ. 227, 262; 247, Hft. 10. Winkler's Industriegase 2, 249. Dessen Lehrb. d. techn. Gasanalyse S. 53; Fresen. Ztschr. 1887, S. 42. (Grisoumeter). Winkler l., c., S. 253; Journ. f. Gasbeleucht. 1878, S. 43 (Carburometer). Oestr. Ztschr. 1882, Nr. 18; 1883, Nr. 38 (Schellhammer); Schellhammer, Constr. v. Gasanalysenapparaten f. d. prakt. Verwendung in Hüttenwerken und Fabriken. Leipzig 1884. Oestr. Ztschr. 1881, Nr. 44; 1882, Nr. 12, Ver.-Mittheil. Nr. 3 (Schwackhöfer). B. u. h. Ztg. 1882, S. 74 (Elliot); 1883, S. 180, 223, 239 (Eggertz). Dingl. Journ. 244, 209 (Pszczolka). Chem.-Ztg. Rep. 1887, Nr. 14 (Hoppe-Seyler, Apparat zur Bestimmung von Wasserstoff neben Methan). Jounger, Best. v. schwefliger Säure in Chem.-Ztg. Rep. 1887, S. 154.

dem noch sehr verbreiteten Orsat'schen Apparat von R. Muencke gegeben und nach Winkler kann man als Absorptionsmittel für Sauerstoff von Th. Schuchardt in Görlitz zu beziehende Phosphorstängelchen anwenden. Zur Bestimmung der Kohlensäure verwendet man Kalilauge von ca. 25° B., für den Sauerstoff dieselbe Lauge, pro Gefässfüllung versetzt mit 15—25 g Pyrogallussäure, und für Kohlenoxyd eine gesättigte Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure von 1,10 spec. Gew. — Naef hat am Orsatapparat die Gasventile durch Gummischlauchventile ersetzt, Fischer den Apparat zur Bestimmung auch von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen ergänzt und Lunge ein paar Absorptionsgefässe angeschlossen behufs Ermittelung des Wasserstoffes in Verbrennungsgasen. Hempel's Apparat hat mit dem Orsat-Fischer'schen insofern Aehnlichkeit, als die Absorption der Gase zwar in Kugelpipetten, das Messen der Volummengen derselben jedoch in ein und derselben Messbürette stattfindet. — Coquillon's Grisoumeter zur Bestimmung des Grubengases, CH_4, in schlagenden Wettern beruht darauf, dass ein rothglühender Palladiumdraht Wasserstoff und Kohlenwasserstoff mit Luft zur Verbrennung bringt. Versuche mit diesem Apparate auf Grube Heinitz bei Saarbrücken ergaben dieselbe Genauigkeit, wie die Bunsen'schen gasometrischen Methoden. — Das Carburometer von Coquillon gestattet neben der Bestimmung des Grubengases diejenige der Kohlensäure. — Schellhammer's Apparat lässt eine rasche und genaue Bestimmung von CO, CO_2, H und CH_4 zu, desgleichen hat sich der Apparat von Schwackhöfer (S. 598) bewährt. — Elliot's Apparat gestattet die Bestimmung von CO_2, SO_2, O, CO und CH_4 und derjenige von Eggertz in etwa $1/2$ Stunde die Ermittelung von CO_2, CO und O, in etwas längerer Zeit auch die Bestimmung von Grubengas, Wasserstoff und schweren Kohlenwasserstoffen. Der Apparat von Pszczolka, billiger als der Orsat'sche, berücksichtigt die Spannung des Wasserdampfes, die Temperatur u. s. w. — Auf demselben Principe, wie der Orsat'sche Apparat, fusst ein von Winkler[1]) angegebener einfacherer Apparat zur Bestimmung nur von Kohlensäure in daran relativ armen Gasgemengen (Grubenwettern, Brunnen u. s. w.), mit Kalilauge, sowie der von Winkler[2]) modificirte Lindemann'sche Apparat zur Bestimmung von Sauerstoff mittels Phosphors in Grubenluft, Bessemer- und Bleikammergasen, in Röstgasen, nachdem deren durch alkalische Flüssigkeiten absorbirbare Bestandtheile entfernt sind.

Verbesserungen.

Hempel's Apparat.

Grisoumeter.

Carburometer.

Sonstige Apparate.

2) Bunte's Bürette[3]) (S. 598). Dieselbe, ungleich einfacher, als der Orsat'sche Apparat und in der Industrie vielfach angewendet, giebt genaue Resultate, namentlich bei der von Seger und v. Jüptner modificirten Manipulationsweise. Letzterer empfiehlt auch den Stead'schen Apparat als einfach, weniger zerbrechlich und eine rasche Berechnung zulassend.

Verfahren.

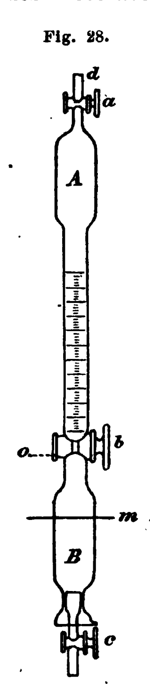
3) Franke's Bürette[4]) soll in der Handhabung noch einfacher

1) Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse S. 57. 2) Ebend. S. 58; Fresen. Ztschr. 1879, S. 158 (Lindemann). 3) Dingl. Journ. 227, 167; 228, 46, 529 (Bunte); Wochenschr. d. Ver. deutsch. Ing. 1880, Nr. 36 (Salm); Oestr. Ztschr. 1882, Nr. 44, 45 (v. Jüptner); 1881, Nr. 5 (Stead); Villot's Apparat und die Bunte'sche Bürette in Bull. de la soc. de l'ind. min. 1885, Nov.; Ann. d. min. 1881, Liv. 5. (Jaumain, über die Bunte'sche Bürette). 4) Journ. f. prakt. Chem. 1887, Bd. 35, S. 260 (Franke); B. u. h. Ztg. 1887, S. 249 (Pufahl). Thonindr.-Ztg. 1887, S. 314 (Pufahl's Angaben bestätigt). (Die Bürette ist von der Firma Greiner und Friedrichs in Stützerbach zu beziehen.)

als die vorhergehende sein, dabei deren subtile Hahneinrichtungen (Dreiweghahn, des letzteren Einstellung 45° beim Abschluss, wo ein geringer Stellungsfehler die ganze Analyse verdirbt) und der Umstand wegfallen, dass das Auswaschen mit dem durchströmenden Wasser Gasverluste herbeiführt, auch die Operation des lästigen Ansaugens behufs Beschickung mit den Absorptionsflüssigkeiten unterbleibt.

Die Bürette (Fig. 28) besteht aus dem Messraume *A* und dem die Reagentien aufnehmenden Behälter *B*, beide durch einen mit weiter Bohrung versehenen Hahn *b* mit einander verbunden, in dessen Durchbohrung der Nullpunkt der Theilscala der Bürette liegt, so dass der Inhalt des Messraumes incl. Hahnbohrung *b* 100 ccm beträgt. *A* ist oben durch einen Hahn *a*, *B* nach unten durch eine eingeschobene Kappe mit Hahn *c* luftdicht verschliessbar, welch letztere Einrichtung (weite Hahnbohrung und Kappe mit Hahn) das Ein- und Ausbringen von viel Reagens auf einmal ohne Saugen ermöglicht. Die Füllung von *A* mit dem zu untersuchenden Gas kann entweder auf die Weise geschehen, dass man dasselbe längere Zeit durch die Bürette leitet, oder, wenn nur ein kleines Gasquantum zur Verfügung steht, die Bürette mit Wasser vollständig füllt, die Kappe mit offenem Hahn einschiebt, diesen dann schliesst, *d* mit der Gasquelle verbindet, *c* öffnet, das Wasser bis in die Gegend *m* abfliessen lässt, den Hahn *a* schliesst und die Bürette in ein mit Wasser gefülltes Standgefäss so weit eintaucht, bis das Wasser innen und aussen gleich hoch steht, in welcher Stellung der Hahn *b* geschlossen wird. Es ist dann ein bestimmtes Gasvolum unter gewöhnlichem Luftdruck eingeschlossen. Man nimmt jetzt die Kappe ab, giesst das Wasser aus, füllt bei umgekehrter Bürette Kalilauge, ohne dass Luftblasen mitkommen, in *B*, schiebt die Kappe mit offenem Hahn ein, schliesst letzteren, öffnet *b*, lässt die Kalilauge nach *A* fliessen, schüttelt gut um, stellt die Bürette senkrecht, lässt die Kalilauge wieder in *B* eintreten, schliesst den Hahn *b*, zieht die Kappe mit offenem Hahn heraus, giesst die Kalilösung, welche wieder gebraucht werden kann, aus, wäscht Behälter *B* mit Wasser gut aus, füllt ihn vollständig mit Wasser, taucht die Bürette in das mit Wasser gefüllte Standgefäss, öffnet den Hahn *b* und liest bei gleichem Wasserstande die Anzahl ccm ab, welche direct die Volumprocente der in dem Gasgemisch enthaltenen Kohlensäure angeben. Sauerstoff ermittelt man in gleicher Weise mit pyrogallussaurem Kalium und Kohlenoxyd mit salzsaurer Kupferchlorürlösung, vor deren Einführung in *A* das darin enthaltene Wasser mittels der Saugflasche, wie bei der Bunte'schen Bürette (S. 598) fortgenommen werden muss, damit man nach der Absorption des Kohlenoxydgases die Kupferlösung vollständig aus dem Messraume entfernen kann. Wendet man eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung an, so muss vor dem Ablesen das Gas mit dem auf angegebene Weise eingebrachten Wasser gut durchgeschüttelt werden, damit die kleinen, sich stets verflüchtigenden Ammoniak-

Fig. 28.



mengen von dem Wasser absorbirt werden. — Nach in dem Probirlaboratorium der Berliner Bergakademie von O. Pufahl angestellten Untersuchungen hat die Franke'sche Bürette zwar erhebliche Vorzüge vor dem Orsat'schen Apparat, ist aber nicht einfacher in der Handhabung als die Bunte'sche Bürette und leichter zerbrechlich. Nennenswerthe Gasverluste werden bei Benutzung der letzteren nach der Absorption der Kohlensäure mittels Natronlauge durch das Ausspülen mit Wasser nicht verursacht, auch erfordert diese Construction nur einen geringen Aufwand an Reagentien, deren Aufbewahrung zur Wiederbenutzung nicht der Mühe lohnt. Der Preis der Franke'schen Bürette ist ungefähr derselbe, wie der einer Bunte'schen Bürette mit Stativ, Saugflasche u. s. w. F. Fischer hält seinen Gasanalysenapparat (cf. v. Wagner-Fischer, Handb. d. chem. Technologie 1886, S. 216) handlicher und zuverlässiger als die Franke'sche Bürette.

Sonstige Büretten.

4) Sonstige Gasbüretten von Hempel, Winkler, Kohlrausch u. A. und das Arbeiten damit sind in den Werken von Cl. Winkler „Anleitung zur chem. Untersuchung der Industriegase 1876" und „Lehrbuch d. techn. Gasanalyse 1885" behandelt, sowie auch in letzterer neueren Schrift die titrimetrischen Gasbestimmungsmethoden, sowie die Bestimmung von Gasen auf dem Wege der Verbrennung.

Nachträge.

I. Gefässe etc. (S. 15).

Bechergläser mit nach dem Sandblaseverfahren eingeätzten Schildern, auf denen mit Bleistift geschrieben werden kann, sind in den Handlungen chem. Apparate, u. a. bei Muencke zu haben.

Zum Beschreiben von Glas, Porzellan und Metallen (auf trockenen Stellen) eignen sich ganz vorzüglich die von A. W. Faber hierzu gefertigten Blaustifte. Porzellantiegel etc. bezeichnet man zweckmässig mit einer sehr fein mit einer Federpose oder Stahlfeder aufgetragenen Platinchloridlösung, 1 g Metall in ca. 30 ccm enthaltend. Die eingebrannten Schriftzüge sind sehr haltbar.

II. Kupfer.

1) Bestimmung eines Antimongehaltes in Kupfer (S. 27). P. Jungfer[1]) hat im Finkener'schen Laboratorium der Berliner Bergakademie nachstehendes Verfahren mit Erfolg angewandt: Auflösen von 10 g Kupfer in Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. und Abfiltriren des Antimon und Wismuth in oxydischer Verbindung enthaltenden Rückstandes, während ein Theil des Antimons in Lösung geht; Aufschliessen des Rückstandes durch Schmelzen mit Schwefel und kohlensaurem Natrium

1) P. Jungfer, Neue Methoden zur Bestimmung geringer Mengen von Wismuth und Antimon im Handelskupfer. Inaugural-Dissertation. Rostock 1887.

und Bestimmung des Antimons in gewöhnlicher Weise. Versetzen der Lösung mit Schwefelsäure zur Abscheidung von Blei, Filtriren, Zusatz von 150 mg Fluorkalium, dann von schwefliger Säure und Jodkalium (auf 5 g Kupfer 13,6 g in Wasser gelöst), Absetzenlassen des Jodkupfers unter Erwärmen auf dem Sandbade, 3—4maliges Decantiren durchs Filter, Abfiltriren des Jodkupfers von dem als Kalium-Antimonfluorid in Lösung gebliebenen Antimon, Fällen von Antimon und Arsen nebst geringen Mengen Kupfer aus der Lösung durch Schwefelwasserstoff und Trennung der Schwefelmetalle in bekannter Weise. (Die Methode zur Wismuthbestimmung im Kupfer S. 28 rührt auch von P. Jungfer her.)

2) Kupferbestimmung in Aluminiumbronze. Nach Pufahl wird 1 g Späne in einer bedeckten Porzellanschale von 9 cm Durchmesser mit 10 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) übergossen, die Schale auf ein Wasserbad gestellt, nach der Zersetzung das Uhrglas abgenommen und nach Zusatz von 5 ccm 50procentiger Schwefelsäure abgedampft, schliesslich über dem Finkener'schen Stativ (Fig. 26, S. 49) bis zum beginnenden Wegrauchen der Schwefelsäure erhitzt. Die erkaltete Salzmasse wird auf dem Wasserbade mit 25 ccm Wasser digerirt, darauf die Kieselsäure abfiltrirt, das Filtrat im grossen Platintiegel mit weiteren 5 ccm Schwefelsäure (50procentiger), sowie einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und das Kupfer elektrolytisch gefällt. Nach vollständiger Abscheidung desselben wird der Tiegelinhalt in eine Schale gespült, die Thonerde durch Uebersättigen mit Ammoniak, Neutralisiren mit Essigsäure und 5 Minuten langes Kochen gefällt, ausgewaschen, noch feucht im zusammengefalteten Filter in den Platintiegel gebracht, schliesslich über dem Gebläse geglüht und gewogen. Ein geringer Eisengehalt in der Thonerde wird durch Aufschliessen derselben mit $KHSO_4$ u. s. w. bestimmt. Der grösste Theil des Eisengehaltes der Bronze (Verf. fand in amerikanischer Aluminiumbronze von der Cowles Co. bis 1,36 Proc. Eisen und 1,43 Proc. Silicium) befindet sich in der Kieselsäure. Diese wird nass in den Platintiegel gebracht und nach längerem Glühen das sehr schwer verbrennliche graphitische Silicium durch Hinzufügen von wenig (selbstbereitetem) Quecksilberoxyd oxydirt. Nach dem Wägen wird der Tiegelinhalt mit einigen ccm Flusssäure und einem Tropfen H_2SO_4 abgedampft; der geglühte Rückstand ist reines Eisenoxyd.

3) Phosphorbestimmung in Phosphorbronze. Nach Pufahl wird 1 g Drehspäne in einer bedeckten Porzellanschale mit 6 bis 8 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) übergossen, die Schale nach einigen Minuten auf ein Wasserbad gestellt, nach beendeter Zersetzung das Uhrglas abgenommen und abgedampft. Der Rückstand wird mit 10 ccm Salzsäure übergossen, hierauf wieder abgedampft, die dunkelbraun gewordene Salzmasse in 10 ccm schwacher Salpetersäure gelöst und die erhaltene klare Lösung mit wenig Wasser in ein Becherglas von 75 bis 100 ccm Inhalt gespült. Zur Ausfällung der Phosphorsäure wird alsdann ein Ueberschuss von der nach Finkener's Angabe (S. 48) bereiteten Molybdänsäure-Lösung (ca. 30 ccm) hinzugefügt und so viel krystallisirtes Ammoniumnitrat eingetragen, wie sich in der Kälte unter Umrühren löst. Nach 12 Stunden wird abfiltrirt und die Bestimmung in

der S. 48 angegebenen Weise vollendet. Erwärmen der Mischung zur Beschleunigung der Ausfällung darf nicht vorgenommen werden, weil sich dann Zinnsäure abscheidet.

Die Bestimmung lässt sich auch volumetrisch in $1^1/_2$—2 Stunden mit einer für technische Zwecke hinreichenden Genauigkeit ausführen, wenn man die nach oben mitgetheiltem Verfahren erhaltene Lösung in einem Fällgefäss mit calibrirtem Röhrchen mit Molybdänsäure-Lösung versetzt, schüttelt und nach einer Minute dauerndem Centrifugiren (vergl. S. 49) das Volumen des gelben Niederschlages abliest. Für diese Modification der Bestimmung sind 1,2 g Legirung abzuwägen (S. 49).

IV. Silber.

1) Gold- und Silberbestimmung in Arsenkiesen (S. 35). Silber und Gold enthaltende Arsenkiese und Gemenge von Arsenkies mit Blende und Magnetkies (serbische Erze) sind von Pufahl in folgender Weise probirt: 500 g wurden in Röstkästen oder in grossen englischen Röstscherben[1]) todtgeröstet, das Röstgut in eine 2 Literflasche mit Glasstopfen gebracht, mit 1,5 l Chlorwasser und 5 ccm Brom übergossen und das Ganze während 1—2 Tagen mehrfach geschüttelt. Die klare Lösung wurde darauf abgehebert und in einer Porzellanschale eingekocht, der Rückstand mit heisser und gesättigter Salmiaklösung extrahirt, beide Lösungen vereinigt, mit Salzsäure stark angesäuert, mit 50 ccm wässriger schwefliger Säure versetzt, eine halbe Stunde weiter erhitzt und schliesslich unter Umrühren 25 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Schwefelnatrium eingetragen. Der getrocknete Niederschlag der Schwefelmetalle lieferte nach dem Ansieden mit dem 20fachen Gewicht Probirblei und Abtreiben den Gehalt der Erze an Silber und Gold, die dann in der gewöhnlichen Weise getrennt wurden.

2) Abtreiben von silberhaltigem Kupfer (S. 32). Man nimmt dazu zweckmässiger die 25fache Menge Blei statt der 20fachen.

X. Zinn.

Foehr's Zinnerzprobe[2]) (S. 59). Rösten des Erzes, Kochen mit Salzsäure, Filtriren, wiederholtes Auskochen des Rückstandes mit Flusssäure und Glühen mit Fluorammonium, wo dann sämmtliche fremden Bestandtheile des Zinnsteins entfernt sein sollen, welcher ausgewogen und auf Zinn berechnet wird.

XIV. Arsen.

1) Foehr's trockene Arsenprobe[3]) (S. 64). Arsenkies enthaltende Erze werden im innigen Gemisch mit Schwefel in bedecktem Tiegel bis zur Gewichtsconstanz geglüht, wo dann die Gewichtsabnahme den Arsengehalt ausdrückt ($2 FeAsS + 3 S = As_2S_3 + 2 FeS$), indem Schwefelarsen und überschüssiger Schwefel verflüchtigt werden.

2) Maassanalytische Arsenbestimmung (S. 66). Zur Ermittelung des Gehaltes an arseniger Säure in Arsenmehl (S. 489) löst man

1) Roasting dishes von den Battersea-Works, zu beziehen v. C. F. Wischeropp, Berlin N. Friedrichstr. 130. 2) Chem.-techn. Ztg. 1887, S. 452. 3) Chem.-techn. Ztg. 1887, S. 452

nach Winkler[1]) 0,990 g desselben in warmer Kalilauge, beseitigt das kaustische Kali durch Ansäuern mit Salzsäure, fügt saures kohlensaures Natrium bis zum Eintritt der alkalischen Reaction hinzu, verdünnt auf 250 ccm, pipettirt 25 ccm ab und titrirt nach Stärkezusatz mit $^1/_{100}$ Jodlösung ($H_3AsO_3 + 2J + H_2O = H_3AsO_4 + 2HJ$). Die Zahl der verbrauchten ccm entspricht dem Procentgehalt des Arsenmehles. — Schwefelarsen (gefärbte Arsengläser) (S. 516) löst man unter Erwärmen in kohlensaurem Natrium auf, kocht mit frischgefälltem ausgewaschenen basisch salpetersaurem Wismuth, filtrirt das gebildete Schwefelwismuth ab, wäscht aus, säuert die arsenige Säure enthaltende Lösung an, macht dieselbe mit saurem kohlensaurem Natrium alkalisch und titrirt in vorhinniger Weise.

1) Cl. Winkler, die Maassanalyse S. 61.

Register.

P.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

X.

Z.

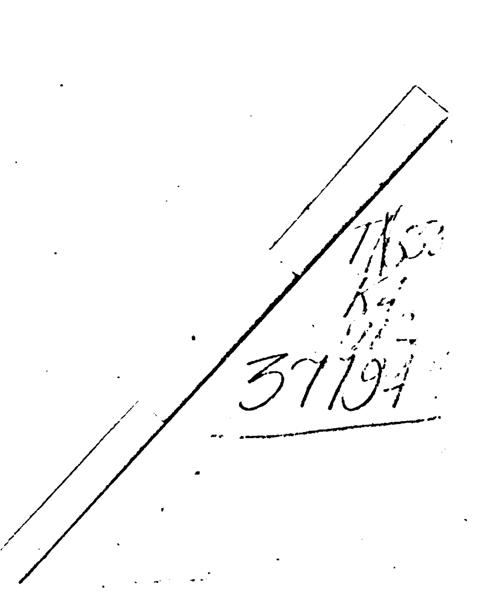


Druck von A. Th. Engelhardt in Leipzig.

rer-
fer-
est.
64.
gan-

ass-

59


37194

